

Zeitschrift

für

anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, J. A. HEDVALL-Göteborg, G. VON HEVESY-Kopenhagen, K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER-Groningen, E. JANECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. und W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-London, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., R. SCHWARZ-Königsberg, A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Rostock, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Göttingen, E. WEDEKIND-Hann.-Münden und Göttingen, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Ausgegeben am 16. Januar 1935

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
HERBERT BAUER-Göttingen: Quantitative Spektralanalyse schwer verdampfbarer Stoffe im Lichtbogen, untersucht am Lanthanoxyd. Mit 2 Figuren im Text. (22. November 1934.)	209
GÜNTHER BALZ und WERNER ZINSE- Stuttgart: Über den thermischen Zerfall der Metallborfluorid-Ammoniakate. Mit 6 Figuren im Text. (24. November 1934.)	225
ERNST JENCKEL und ERWIN BRÄUCKER-Münster (Westfalen): Zur Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in Salzsäure durch β -Naphthochinolin. Mit 9 Figuren im Text. (24. November 1934.) .	249
ROBERT SCHWARZ und FRITZ HEINRICH-Königsberg (Pr.): Über ungesättigte Siliciumhydride. (9. Dezember 1934.)	277
E. H. RIESENFELD und M. TOBIANK-Berlin: Über Polysäuren. Mit 46 Figuren im Text. (29. November 1934.)	287
E. A. KOC SIS-Szeged (Ungarn): Maßanalytische Bestimmung der Jodionen mit Hilfe der FAJANS'schen Methode. (30. November 1934.) . . .	318

Die Liste der bei der Redaktion eingegangenen Arbeiten:

- A. BENRATH und H. SCHACKMANN: Über die Bedeutung anomaler kristallisierter Mischsysteme für die Bestimmung des Gleichgewichtes in gemischten Salzlösungen. (15. Dezember 1934.)
- A. BENRATH und W. THIEMANN: Über Mischkristalle in der Vitriolreihe. IV. (15. Dezember 1934.)
- B. A. KONOWALOWA: Katalyse der Wasserstoffsuperoxydzersetzung durch Eisensulfat und Natriumwolframat. (15. Dezember 1934.)
- S. KARPATSCHOFF und A. STROMBERG: Die Abhängigkeit der inneren Reibung in den flüssigen Mischungen der Salze $KCl-MgCl_2$. (15. Dezember 1934.)
- S. PIÑA DE RUBIES und J. DOETSCH: Bogenspektralanalytisch nachweisbare Elemente in Bleimineralien. (15. Dezember 1934.)
- H. KITTEL: Die Veränderungen der magnetischen Eigenschaften der Gemische von Beryllium-, Calcium-, Kupfer-, Cadmium- und Bleioxyd mit Chrom(III)-oxyd während ihrer chemischen Vereinigung. (Aktive Oxyde. 84. Mitteilung.) (19. Dezember 1934.)
- G. TAMMANN und A. BÜCHNER: Die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit des Eises aus gewöhnlichem und schwerem Wasser. (20. Dezember 1934.)
- G. TAMMANN und G. BANDEL: Die Schmelz- und Umwandlungskurven der Eisarten aus schwerem Wasser. (20. Dezember 1934.)
- W. GEILMANN und Fr. W. WRIGGE: Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums. 11. Über die maßanalytische Bestimmung der Wertigkeit von Rheniumverbindungen. (23. Dezember 1934.)
- P. HENKEL und W. KLEMM: Die Dampfdrucke der Hexafluoride von Selen und Tellur. (25. Dezember 1934.)
- P. HENKEL und W. KLEMM: Die Tieftemperaturdichten von WF_6 und OsF_8 ; CF_4 als Sperrflüssigkeit. (25. Dezember 1934.)

(Fortsetzung auf Seite III des Umschlages)

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 221, Heft 3

16. Januar 1935

Quantitative Spektralanalyse schwer verdampfbarer Stoffe im Lichtbogen, untersucht am Lanthanoxyd

VON HERBERT BAUER

Mit 2 Figuren im Text

Die quantitative Spektralanalyse im optischen Gebiet beruht auf der Tatsache, daß bei gleichen Anregungsbedingungen die Intensität der ausgesandten Spektrallinien des zu bestimmenden Elementes mit wachsender Konzentration in regelmäßiger Weise zunimmt. Jedoch lassen sich quantitative Bestimmungen nur in Ausnahmefällen auf Messung der Absolutintensitäten von Spektrallinien gründen. Wie W. GERLACH¹⁾ gezeigt hat, bietet nur der Vergleich der Intensitäten von Grundstoff- und Zusatzlinien die Möglichkeit, die vielen Faktoren, die die Absolutintensität verändern, zu eliminieren. Methoden zur Erzeugung der Spektren mittels Flammen sind besonders von H. LUNDEGÅRDH²⁾, mittels Funken von W. GERLACH und E. SCHWEITZER³⁾ ausgearbeitet worden. Die nach der Methode der homologen Linienpaare⁴⁾ erzielten Analysenangaben erreichen eine Genauigkeit von $\pm 5\%$; notwendig ist jedoch, daß die zu analysierende Substanz selbst leitet oder in Lösung gebracht ist.

Der elektrische Lichtbogen ist bis vor kurzer Zeit nur selten für quantitative Bestimmungen benutzt worden. H. LUCAS⁵⁾ hat den quantitativen Nachweis der Alkalien im Kohlebogen genauer untersucht. Reproduzierbare Resultate lassen sich nur dann erhalten, wenn der Bogen durch einen Luftwirbel stabilisiert wird und alle äußeren Bedingungen konstant gehalten werden. Günstiger liegen die Verhältnisse im Metallbogen, wenn der Lichtbogen direkt zwischen dem zu

¹⁾ W. GERLACH, Z. anorg. u. allg. Chem. **142** (1925), 383.

²⁾ H. LUNDEGÅRDH, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente. Jena 1929.

³⁾ W. GERLACH u. E. SCHWEITZER, Die chemische Emissionsspektralanalyse. Leipzig 1930.

⁴⁾ E. SCHWEITZER, Z. anorg. u. allg. Chem. **164** (1927), 127.

⁵⁾ H. LUCAS, Z. anorg. u. allg. Chem. **195** (1931), 321.

analysierenden Material übergehen kann. F. TWYMAN und A. A. FITCH¹⁾ bestimmen Nickel und Chrom im Stahl, O. S. DUFFENDACK, R. A. WOLF und R. W. SMITH²⁾ bestimmen Barium in Nickellegierungen.

R. MANNKOPFF und CL. PETERS³⁾ haben ein Verfahren angegeben, das gestattet, mit Hilfe des Lichtbogens geringe Zusätze in einer festen, auch nichtleitenden, Grundsubstanz quantitativ zu bestimmen. Im Gegensatz zu den älteren Methoden wird bei diesem Verfahren die zu analysierende Substanz nicht aus der Anode, sondern aus der Kathode verdampft; denn unmittelbar vor der Kathode erscheinen die Atomlinien der meisten Elemente 10—100mal stärker als in der Gassäule. Gleiche Anregungsbedingungen sind bei der Verdampfung der erforderlichen kleinen Stoffmengen durch die natürliche Stabilität der Entladung vor der Kathode gegeben. Die Linienverstärkung vor der Kathode ist nach Untersuchungen von R. MANNKOPFF⁴⁾ so zu erklären, daß die Ionen in der Gassäule im elektrischen Felde wandern und sich vor der Kathode ansammeln; es bildet sich schließlich ein Gleichgewichtszustand aus, wenn Zuwanderung und Abwanderung durch Diffusion einander aufheben. Die Ausführung der Analyse nach diesem Verfahren geschieht folgendermaßen: Man stopft die zu analysierende Substanz in eine für die einzelnen Elemente jeweils durch Versuch erprobte Bohrung der Kathode, zündet den Bogen, bildet die Kathode scharf auf dem Spalt ab und macht nacheinander eine Reihe von Aufnahmen mit gleicher Belichtungszeit, auf denen die Linien der Elemente entsprechend ihrer Flüchtigkeit nacheinander erscheinen. Für geringere Ansprüche an die Genauigkeit wird die Auswertung durch Vergleich mit Aufnahmen von Standardmischungen vorgenommen, die unter denselben elektrischen und photographischen Bedingungen aufgenommen sind. Konzentrationsunterschiede von 1:2 bis 1:3 lassen sich durch visuellen Vergleich sicher unterscheiden. Die Grenze der Nachweisbarkeit liegt bei den meisten Elementen unter 0,001‰; die für eine Analyse erforderliche Substanzmenge beträgt etwa 1—4 mg. Diese Methode ist besonders für Reihenaufnahmen von Mineralen geeignet, wie zahlreiche geochemische Untersuchungen von V. M. GOLDSCHMIDT und CL. PETERS gezeigt haben. Für genauere Analysen

¹⁾ F. TWYMAN u. A. A. FITCH, Journ. Iron Steel Inst. II (1930), 289.

²⁾ O. S. DUFFENDACK, R. A. WOLF u. R. W. SMITH, Industr. Chemistry Anal. 5 (1933), 226.

³⁾ R. MANNKOPFF u. CL. PETERS, Z. Physik 70 (1931), 444.

⁴⁾ R. MANNKOPFF, Z. Physik 76 (1932), 398.

haben MANNKOPFF und PETERS bei leicht verdampfenden Substanzen wie Blei und Wismut das Verfahren der homologen Linienpaare von W. GERLACH angewandt; innerhalb der Grenzen 2—6% Bi in Pb ist die erreichte Genauigkeit $\pm 10\%$.

Nach dem Verfahren von R. MANNKOPFF und CL. PETERS sind bislang von V. M. GOLDSCHMIDT und CL. PETERS zahlreiche Minerale, Gesteine, Erze und Aschen auf folgende Elemente analysiert und die Ergebnisse veröffentlicht: Li, Rb, Cs¹⁾; Be²⁾; B³⁾; Sc⁴⁾; Y, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb⁵⁾; Ge⁶⁾; Sn⁷⁾; As⁸⁾; Cr, Co, Ni⁷⁾; Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au⁹⁾. Bei den Edelmetallen ist das Verfahren zur Erreichung größerer Empfindlichkeit mit der mikro-dokimastischen Anreicherung kombiniert worden; es konnten dann bis $2 \cdot 10^{-5} \%$ Rh, Pd, Ag, Pt, Au nachgewiesen werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist, den quantitativen Nachweis schwer verdampfbarer Substanzen nach dieser Methode zu untersuchen und die Genauigkeit durch photometrische Messungen zu erhöhen. Als spezielles Beispiel wurde Lanthanoxyd untersucht.

Bei der chemischen Analyse fällt man das Lanthan entweder zusammen mit anderen seltenen Erden, eventuell auch zusammen mit Calcium als Oxalat oder zusammen mit Aluminium als Sesquioxid. Als Verdünnungsmittel für die Eichmischungen wurden deshalb erstens Calciumoxyd in Form von Calciumcarbonat, zweitens Aluminiumoxyd und drittens ein Gemisch von gleichen Teilen Aluminiumoxyd und Eisenoxyd verwendet. Um das Lanthan in gut wägbare Form zu erhalten, wurde aus verdünnter Lanthanammoniumnitratlösung Lanthanoxalat-hydrat gefällt. Aus dem Glühverlust wurde sein Lanthanoxydgehalt zu 49,3% bestimmt. Mit Hilfe des so erhaltenen Lanthanoxalat-hydrates wurden Eichmischungen, zunächst nur durch Zusatz von Calciumcarbonat, hergestellt. Die Mengen der einzelnen Stoffe waren so berechnet, daß sich nach dem Glühen ergeben

¹⁾ V. M. GOLDSCHMIDT u. CL. PETERS, Nachr. v. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl. **1933**, 235.

²⁾ V. M. GOLDSCHMIDT u. CL. PETERS, l. c., **1932**, 360.

³⁾ V. M. GOLDSCHMIDT u. CL. PETERS, l. c., **1932**, 402 u. 528.

⁴⁾ V. M. GOLDSCHMIDT u. CL. PETERS, l. c., **1931**, 257.

⁵⁾ V. M. GOLDSCHMIDT u. CL. PETERS, l. c., **1933**, 371.

⁶⁾ V. M. GOLDSCHMIDT u. CL. PETERS, l. c., **1933**, 141.

⁷⁾ V. M. GOLDSCHMIDT u. CL. PETERS, l. c., **1933**, 278.

⁸⁾ V. M. GOLDSCHMIDT u. CL. PETERS, l. c., **1934**, 11.

⁹⁾ V. M. GOLDSCHMIDT u. CL. PETERS, l. c., **1932**, 377.

1% La_2O_3	99% CaO
0,1% La_2O_3	99,9% CaO
0,01% La_2O_3	99,99% CaO
0,001% La_2O_3	99,999% CaO

Die einzelnen Mischungen wurden sorgfältig je $1\frac{1}{2}$ Stunden im Achatmörser gemischt. Vor jeder Aufnahme wurde die jeweils benötigte Menge kurz im Porzellantiegel geglüht, um Wasser und Kohlensäure zu vertreiben.

Das Spektrum des elektrischen Lichtbogens zwischen Kohleelektroden ist, verglichen mit dem des elektrischen Funkens, im allgemeinen linienreicher und von starken CN- und CO-Banden durchsetzt. Für spektralanalytische Untersuchungen im Lichtbogen ist daher ein Spektrograph großer Dispersion erforderlich, um die Atomlinien voneinander und von den Bandenlinien möglichst zu trennen. Für diese Untersuchung stand ein Uviolglasspektrograph zur Verfügung, der von Herrn Dr. R. MANNKOPFF¹⁾ unter Mitwirkung der Institutswerkstatt gebaut war. Der Spektrograph hatte drei zerstreulose und ein totalreflektierendes Prisma, mit dem die Gesamtablenkung auf 200° ergänzt war. Als Kollimator- und Kameralinse wurden zwei plankonvexe Linsen benutzt. Die Brennweite betrug 1,80 m, die Lichtstärke 1 : 25. Bei 3500 ÅE betrug die Dispersion 2,9 ÅE, bei 4100 ÅE 6,1 ÅE pro Millimeter. Die Linienpaare La 3929,22/Zr 3929,53 und La 3921,54/Zr 3921,79 werden, wie die Photometer-Registrierkurven in Fig. 1 zeigen, deutlich getrennt wiedergegeben. Außer dem Spektrographen gehörten zur Anordnung ein Bogenlampenstativ, eine Linse von 10 cm Brennweite und ein automatischer Verschluß; diese Teile waren auf einer optischen Bank in Richtung der optischen Achse des Spektrographen aufgestellt. Die beiden Kohlen standen axial übereinander, senkrecht zur Tischebene; die Kathode befand sich unten und wurde mittels der Linse 3fach vergrößert auf dem Spalt des Spektrographen abgebildet. Das Bogenlampenstativ gestattete, bei feststehender Kathode die Anode in der Höhe zu verstellen, außerdem konnten Anode und Kathode gemeinsam in vertikaler und horizontaler Richtung verschoben werden. Die Kathode konnte so bei konstanter Bogenlänge auf konstanter Höhe gehalten werden. Eine stark vergrößerte Hilfsabbildung der Elektroden erleichterte die Einstellung. Die Spaltbreite betrug 0,015 mm, die ausgeblendete Spalt-

¹⁾ Vgl. R. MANNKOPFF, Über eine Bauart von Prismenspektrographen mit langer Brennweite. Z. Physik **72** (1931), 569.

höhe 5 mm. Der automatische Verschluß bestand aus einem rotierenden Sektor, der von einem Synchronmotor angetrieben wurde; dieser war so untersetzt, daß die Dauer einer Umdrehung 27 Sekunden betrug. Die Öffnung des Sektors war so bemessen, daß 20 Sekunden für die Belichtung, 7 Sekunden für die Pause blieben, in der die Kassette um einen der Spalthöhe entsprechenden Betrag weitergeschoben wurde.

In dem Spektrum der 0,1% La_2O_3 -Mischung wurden zunächst die nach A. DE GRAMONT empfindlichen Linien des Lanthans: 4086,7, 3995,8, 3988,5, 3949,1 aufgesucht. Diese Linien sind nach der Termanalyse von H. N. RUSSELL und W. F. MEGGERS¹⁾ Funkenlinien, die Übergängen zwischen tiefliegenden und Grundtermen entsprechen. Dieser Arbeit sind im folgenden die Wellenlängen für das La-Spektrum entnommen. Es zeigte sich, daß anfangs vorwiegend Calcium verdampft, das Lanthanspektrum erreicht erst die volle Stärke, wenn die Hauptmenge des Calciums verdampft ist. Die maximale Intensität der Lanthanlinien wird nach 2 Minuten Brenndauer erreicht.

Nachdem gefunden war, daß sich das Lanthan in der Restschmelze auf der Kohle anreichert, wurde das Elektrodenmaterial erneut auf La geprüft. Es handelte sich um Spektralkohlen von 5 mm Durchmesser zweier verschiedener Lieferfirmen, die nach G. HEYNE²⁾ im Stickstoff-Wasserstoffstrom bei 2800° geglüht worden waren. Die gereinigten Kohlen wurden 3 Minuten mit einer Stromstärke von 10 Amp. gebrannt, dann wurden die Aufnahmen gemacht. Es zeigte sich, daß die so gereinigten Kohlen noch Lanthanlinien geben, die einem Gehalt des zu untersuchenden Stoffes von 0,01% La_2O_3 entsprechen würden. In den ungeglühten Spektralkohlen entsprach die Intensität der Lanthanlinien 0,1% La_2O_3 in CaO. Erst nach dem verbesserten Verfahren von HEYNE³⁾, bei dem die Kohlen in einem Gemisch von Stickstoff und Tetrachlorkohlenstoffdampf geglüht werden, konnten bei Temperaturen von 3000—3200° und bei wiederholt gebrauchtem Kohleheizrohr, das nur noch wenig Verunreinigungen enthielt, lanthanfreie Kohlen erhalten werden.

Um die Lanthanlinien in maximaler Intensität zu erhalten, wurden Bohrung, Stromstärke und Bogenlänge systematisch ver-

¹⁾ H. N. RUSSELL u. W. F. MEGGERS, Bureau of Standards, Journ. of Research **9** (1932), 625.

²⁾ G. HEYNE, Z. angew. Chemie **43** (1930), 711.

³⁾ G. HEYNE, Z. angew. Chemie **45** (1932), 612.

ändert. Als günstigste Aufnahmebedingungen ergaben sich bei einem Elektrodendurchmesser von 5 mm eine Bohrung von 1,5 mm Durchmesser und 1,5 mm Tiefe, eine Stromstärke von 8–10 Amp. und eine Bogenlänge von 10 mm. Die Bogenspannung betrug dann etwa 80 Volt. Die Anode hatte ebenfalls einen Durchmesser von 5 mm. Die Standardmischungen wurden nun unter diesen Bedingungen aufgenommen und auf den Aufnahmen für die visuelle Schätzung geeignete Linien herausgesucht. Zwischen den Zehnerstufen zeigten sich sehr deutliche Intensitätsunterschiede. Die „letzte Linie“ DE GRAMONTS 3949,10 wurde nicht benutzt, da sie nicht mit Sicherheit von der benachbarten Calciumlinie 3948,91 zu trennen war. Als empfindlichste Linien erwiesen sich 3995,74 und 3988,51, die noch bei Anwesenheit von 0,01% in 4 Fraktionen gut zu erkennen waren, bei 0,005% waren sie nicht mehr sichtbar. In der Tabelle 1 sind die zur Schätzung geeigneten Linien und ihre Intensität in Abhängigkeit von der Konzentration angeführt. Es bedeuten st st sehr stark, st stark, m mittel, s schwach, ss sehr schwach.

Tabelle 1
Intensität der La-Linien bei verschiedenen Konzentrationen

	1%	0,1%	0,01%		1%	0,1%	0,01%
3886,34	m	ss	—	3995,74	st st	st	s
3916,03	m	s	—	4031,70	st	s	?
3921,54	m	s	—	4042,92	st	s	?
3929,22	m	s	—	4077,35*)	st	s	?
3988,51	st st	st	s	4086,71	st	m	ss

? Verschwinden der Linien nicht sicher zu erkennen, da sie mit schwachen Bandenlinien koinzidieren.

*) Überstrahlt von Sr 4077,714.

Die benutzten La-Linien sind, wie oben erwähnt, Funkenlinien und gehören nach A. S. KING und E. CARTER¹⁾ der Temperaturklasse III an, d. h. sie erscheinen im Spektrum des Kohlerohrofens am stärksten bei 2700°. Es wurden auch die starken La-Bogenlinien im Roten 6249,92, 6394,23, 6410,98, 6455,99 untersucht, die der Temperaturklasse I angehören, also bei 2000° maximale Intensität haben. Sie erwiesen sich jedoch als weniger empfindlich. Ein charakteristischer Unterschied zwischen den Bogen- und Funkenlinien zeigte sich insofern, als die Bogenlinien nur in den ersten beiden Aufnahmen zu je 20 Sekunden stark erscheinen, wo die Hauptmenge des Calciums verdampft, und dann verschwinden. Die

¹⁾ A. S. KING u. E. CARTER, *Astroph. Journ.* **65** (1927), 86.

Funkenlinien erreichen ihre maximale Intensität erst dann, wenn die Hauptmenge des Calciumoxyds verdampft ist, und nehmen in den folgenden Aufnahmen nur langsam ab. Daraus folgt, daß das Lanthan im Lichtbogen größtenteils ionisiert sein muß. Daß die Bogenlinien stark, die Funkenlinien schwach erscheinen, solange viel Calcium verdampft, ist nach R. MANNKOPFF¹⁾ auf eine Erhöhung der Ionisation und somit eine Herabsetzung der Temperatur durch das verdampfende Calcium zurückzuführen, denn mit der erhöhten Leitfähigkeit muß die Temperatur sinken. Dagegen wird nicht etwa dem Bogengas von dem Calcium, das eine niedrigere Anregungsspannung hat als das ionisierte Lanthan (Ca 6,09, Ca⁺ 11,82, La 5,59, La⁺ 11,38 Volt) durch Stöße zweiter Art Energie entzogen.

Photometrische Methode

Nachdem sich gezeigt hatte, daß Standardmischungen, deren Gehalt an La₂O₃ um den Faktor 10 abgestuft war, gut zu unterscheiden waren, wurde versucht, die Methode durch objektive Spektralphotometrie zu verfeinern. Die visuelle und photometrische Auswertung der Aufnahmen unterscheiden sich grundsätzlich dadurch, daß das Auge beim Vergleich zweier Spektren Länge und Breite der Linien mit berücksichtigen kann, während das Photometer nur ein Maß für die Schwärzung in einem bestimmten Flächenstücke registriert. Es wurde versucht, das Verfahren der homologen Linienpaare nach GERLACH und SCHWEITZER²⁾ für den Lichtbogen zu benutzen. Beim Lichtbogen liegen die Verhältnisse wesentlich anders als beim Funken. Während bei der Flüssigkeitsfunkenstrecke die einzelnen Bestandteile gleichzeitig verdampfen und spektral angeregt werden, verdampfen sie im elektrischen Lichtbogen nacheinander, entsprechend ihren Siedepunkten. Beim Funken lassen sich die Anregungsbedingungen, also die Temperatur, durch Veränderung der Selbstinduktion und Kapazität im Entladungskreis verändern, beim Lichtbogen sind die Anregungsbedingungen, falls nur kleine Substanzmengen dem Bogen zugeführt werden, von vornherein konstant, können jedoch nicht variiert werden. Wenn man beim Lichtbogen homologe Linienpaare benutzen will, so müssen der nachzuweisende und der Vergleichsstoff annähernd gleichzeitig verdampfen. Im Falle La₂O₃ in CaO ist es also nicht möglich, den Grundstoff als Vergleichsstoff zu benutzen. Es mußte deshalb ein

¹⁾ R. MANNKOPFF, Z. Physik **86** (1933), 183.

²⁾ W. GERLACH u. E. SCHWEITZER, Z. anorg. u. allg. Chem. **164** (1927), 127.

geeigneter Hilfsstoff gesucht werden, der dem Lanthan-Calciumoxydgemisch in bekannter Konzentration beigemischt wird. An diesen Hilfs- oder Eichstoff sind folgende Forderungen zu stellen: er muß möglichst gleichzeitig mit dem Lanthan verdampfen, er muß geeignete Linien in der Nähe der günstigen Lanthanlinien haben, die Empfindlichkeit der benutzten Linien darf nicht zu groß sein, damit man den Hilfsstoff in einer Menge von etwa 5% der Substanz auf einmal beimischen kann, ferner dürfen Verunreinigungen und praktisch in zu analysierendem Material vorkommende Mengen des Hilfsstoffes keinen merklichen Einfluß auf die Intensität der Linien des Hilfsstoffes haben. Am ehesten würden die Forderung der gleichzeitigen Verdampfung andere seltene Erden erfüllen, sie fallen jedoch aus praktischen Gründen aus, da das Lanthan in Gesteinen sowohl wie in der chemischen Analyse immer gleichzeitig mit anderen seltenen Erden vorkommt.

An Eichstoffen wurden untersucht TiO_2 , Ta_2O_5 und ZrO_2 . Titanoxyd hat zwar geeignete, den La-Linien benachbarte Ti-Linien, die Linien zeigen auch einen ähnlichen Gang der Intensität, es konnte jedoch nicht benutzt werden, weil die Spektralkohlen damals noch nicht mit Sicherheit Ti-frei zu erhalten waren. Das Tantaloxyd verdampft zwar schwer, doch erscheinen die Ta-Linien unregelmäßig und nicht unbedingt gleichzeitig mit den La-Linien, meistens traten sie etwas früher auf. Schließlich wurde ZrO_2 auf seine Brauchbarkeit als Eichstoff untersucht. Beim Zirkonoxyd trat anfangs die Schwierigkeit auf, daß die Mischung sehr ungleichmäßig verdampfte. Der Kathodenfleck sprang unruhig hin und her, das Zirkonoxyd verdampfte bevorzugt, wohl infolge der guten Leitfähigkeit des ZrO_2 bei hohen Temperaturen. Erst durch Übergang von 5 mm zu 2,5 mm starken Elektroden wurde Abhilfe geschaffen. Die Bohrung wurde nochmals verändert; als günstigste Daten für die Kathode erwiesen sich folgende: die geglühte Spektralkohle von 5 mm Durchmesser wurde auf eine Länge von 15 mm auf nur 2,5 mm Durchmesser abgedreht und mit einer Bohrung von 0,7 mm Durchmesser und 4 mm Tiefe versehen. Für die Aufnahme wurde diese Bohrung bis zum Rande mit Substanz gefüllt, der Substanzverbrauch betrug dann 1,4–1,6 mg. Diese dünne Kathode hat außerdem den Vorteil, daß der Brennfleck die Spitze gleichmäßig erfüllt und nicht mehr unruhig hin- und herläuft, wie es bei 5 mm-Elektroden der Fall ist.

Es wurde eine neue Mischungsreihe La_2O_3 in CaO mit ZrO_2 -Zusatz hergestellt, und zwar so, daß der ZrO_2 -Gehalt jeder Mischung

5% betrug. Der Lanthanoxydgehalt wurde abgestuft in 1, 0,5, 0,25, 0,1% usw. Ferner wurden Mischungen von La_2O_3 und 5% ZrO_2 in Al_2O_3 und in $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ bereitet. Die Spektren zeigen jetzt folgenden Verlauf: während der ersten zwei Aufnahmen von je 20 Sekunden Belichtungszeit treten die Calciumlinien stark hervor, sie sind deutlich selbstumgekehrt, La- und Zr-Linien erscheinen erst stark in der dritten Fraktion, nachdem die Hauptmenge CaO verdampft ist, erreichen im allgemeinen in der vierten und fünften Fraktion das Maximum und nehmen in den späteren Fraktionen gemeinsam ab.

Für die späteren Messungen wurden folgende Zirkonlinien benutzt:

3921,79; 3929,53; 3991,13; 3998,97.

Die beiden ersten Linien gehören nach KING und CARTER¹⁾ der Temperaturklasse II an, d. h. sie erscheinen im Kohlerohrfen bei einer Temperatur von etwa 2700°, die beiden letzten sind Funkenlinien. Für visuellen Vergleich bilden die Linien La 3929,22, Zr 3929,53 und La 3921,54, Zr 3921,79 homologe Paare bei 0,1% La_2O_3 , d. h. sie sind intensitätsgleich. Diese beiden Paare sind besonders günstig für den subjektiven Vergleich, da die einzelnen Linien unmittelbar nebeneinander liegen. Weitere homologe Paare ließen sich nicht finden, da die schwächeren Zirkonlinien unregelmäßig erschienen; auch eine Einstufung der Lanthanlinien verschiedener Konzentrationen in eine Reihe von Zirkonlinien ließ sich nicht durchführen, da die Intensitätsunterschiede in den Zirkonlinien nicht ausreichten. Es wurde deshalb versucht, die Intensitätsverhältnisse von geeigneten La- und Zr-Linien bei verschiedenen Lanthankonzentrationen zu bestimmen.

Für die Photometrierung stand ein kleines MOLL'sches Registrierphotometer von KIPP und ZONEN, Ausführung B zur Verfügung, dessen Empfindlichkeit durch Einbau einer Selensperrschichtzelle und einer anderen Beleuchtungsoptik auf das etwa 100fache gesteigert wurde. Außerdem wurden Übersetzung und Vergrößerung geändert. Da die Atomlinien bei Anwesenheit geringer Substanzmengen im Bogen nur sehr kurz sind, und überdies die Intensität mit dem Abstand von der Kathode stark abnimmt, war eine hohe Photometerempfindlichkeit für die Schwärzungsmessung kleiner Flächenstücke notwendig. Das photometrierte Flächenstück betrug

¹⁾ A. S. KING u. E. CARTER, *Astroph. Journ.* **65** (1927), 86.

auf dem Film $0,015 \cdot 0,5 \text{ mm}^2$. Bei voller Durchlässigkeit und maximaler Lampenbelastung betrug der Galvanometerausschlag etwa 25 cm. Die Vergrößerung des Films auf den Schirm des Photozellenspalt war 14fach, die Übersetzung Film-Registriertrommel 10fach.

Die zur Ermittlung des Intensitätsverhältnisses notwendigen Schwärzungsmarken wurden mit rotierendem Sektor gedruckt, die relativen Intensitäten 1—100 waren auf 6 Stufen verteilt. Als Lichtquelle diente eine Osram-Kinolampe 6 Volt, 25 Watt, die mit 4,0 Amp. betrieben wurde. Das Drucken der Schwärzungsmarken geschah mit der gleichen optischen Anordnung wie die Spektralaufnahmen, es wurde nur der Spektrographenspalt auf 1,5 mm verbreitert und die Beleuchtungsoptik ausgetauscht. Die Belichtungszeit betrug wie bei den Spektralaufnahmen 20 Sekunden. Lampe und Beleuchtungsoptik waren so justiert, daß die benutzte Länge des Spaltes möglichst gleichmäßig beleuchtet wurde. Wenn das Kontinuum senkrecht zur Dispersionsrichtung photometriert wurde, so betrugen die Abweichungen vom Mittelwert höchstens $\pm 5\%$, bezogen auf Intensität. Die Schwärzungsmarken wurden mit derselben Photometereinstellung wie bei den Spektrallinien an der der Ca-Linie 3968,475 entsprechenden Stelle photometriert. Bei der Photometrierung so kleiner Flächenstücke treten bereits merkliche Fehler durch unregelmäßige Häufung der Silberkörner in der photographischen Schicht auf, es wurden bei gleichmäßiger Schwärzung Schwankungen bis zu $\pm 10\%$ beobachtet. Das Intensitätsverhältnis wurde für jeden Film aus der gezeichneten Schwärzungskurve berechnet. Als einfachere Methode zur Bestimmung des Intensitätsverhältnisses wurde außerdem kontinuierlich zunehmende Schwärzungsmarken benutzt, die mit Hilfe eines keilförmigen Spaltes gedruckt wurden. Das Registrierphotometer zeichnet dann direkt die Schwärzungskurve auf. Denn die Intensität des Kontinuums ist eine lineare Funktion der Spaltbreite, also des Abstandes vom Schnittpunkte der Keilseiten. Um den Nullpunkt genau zu definieren, wurde in der Mitte der Höhe der keilförmigen Blende ein Draht befestigt. Die Höhe der Keilblende betrug 1 cm, auf der Registrierkurve also 10 cm. Entspricht die Länge von 10 cm der Intensität 100, so kann noch die Intensität 1 mit $\pm 10\%$ Genauigkeit, d. h. auf $\pm 0,1 \text{ mm}$ abgelesen werden. Die relative Intensität der einzelnen Spektrallinien kann direkt mit Maßstab und Stechzirkel abgelesen werden.

Um die Intensitäten der Spektrallinien dem günstigsten Bereich der Schwärzungskurve anzupassen, wurden die Spektren mit rotierendem Sektor auf $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{256}$, je nach Konzentration geschwächt. Ein Fehler durch Intermittenzeffekt geht nicht ein, da La- und Zr-Linien gleichzeitig geschwächt werden. Für die Untergrundschwärzung wurde ein Korrektionswert aus der Nachbarschaft der betreffenden Linien angenommen. Die Linien wurden nahe über dem Kontinuum der Kathode photometriert.

Folgende Intensitätsverhältnisse wurden gebildet:

$\frac{\text{La } 3995,74}{\text{Zr } 3998,97}$	$\frac{\text{La } 3929,22}{\text{Zr } 3929,53}$
$\frac{\text{La } 3995,74}{\text{Zr } 3991,13}$	$\frac{\text{La } 3921,54}{\text{Zr } 3921,79}$

Die La-Linie 3988,51 wurde nicht benutzt, da sie mit Zr 3988,68 koinzidiert. Die Abhängigkeit dieser Intensitätsverhältnisse von der La-Konzentration ist aus Tabelle 2 ersichtlich; die angeführten Werte sind Mittelwerte aus je drei Aufnahmen der gleichen Konzentration. Der Wert für die einzelnen Aufnahmen ist wieder der Mittelwert aus den Intensitätsverhältnissen der drei stärksten Spektren.

Tabelle 2

Intensitätsverhältnisse von La- zu Zr-Linien
bei verschiedenen La-Konzentrationen in CaO

	1%	0,5%	0,25%	0,1%	0,05%	0,025%	0,01%	0,005%
$\frac{\text{La } 3995,74}{\text{Zr } 3998,97}$	11,6	4,3	2,0	0,72	0,29	0,12	0,040	0,015
$\frac{\text{La } 3995,74}{\text{Zr } 3991,13}$	9,6	3,6	1,6	0,58	0,25	0,10	0,037	0,012
$\frac{\text{La } 3929,22}{\text{Zr } 3929,53}$	5,3	2,7	1,6	0,81	0,40	0,19	—	—
$\frac{\text{La } 3921,54}{\text{Zr } 3921,79}$	4,5	2,5	1,6	0,88	0,41	0,16	—	—

Fig. 1 zeigt Photometer-Registrierkurven von 0,25%, 0,1% und 0,01% La_2O_3 in 5% ZrO_2 + 95% CaO ; die Aufnahmen sind mittels Sektor auf $\frac{1}{64}$, $\frac{1}{32}$ und $\frac{1}{8}$ geschwächt. In Fig. 2 sind unter I die Intensitätsverhältnisse La zu Zr-Linien als Funktion der La-Konzentration doppelt logarithmisch aufgetragen. Die Verhältnisse

$$\frac{\text{La } 3995,74}{\text{Zr } 3998,97} \quad \text{und} \quad \frac{\text{La } 3995,74}{\text{Zr } 3991,13}$$

liefern in dieser Darstellung ziemlich angenähert eine Gerade.

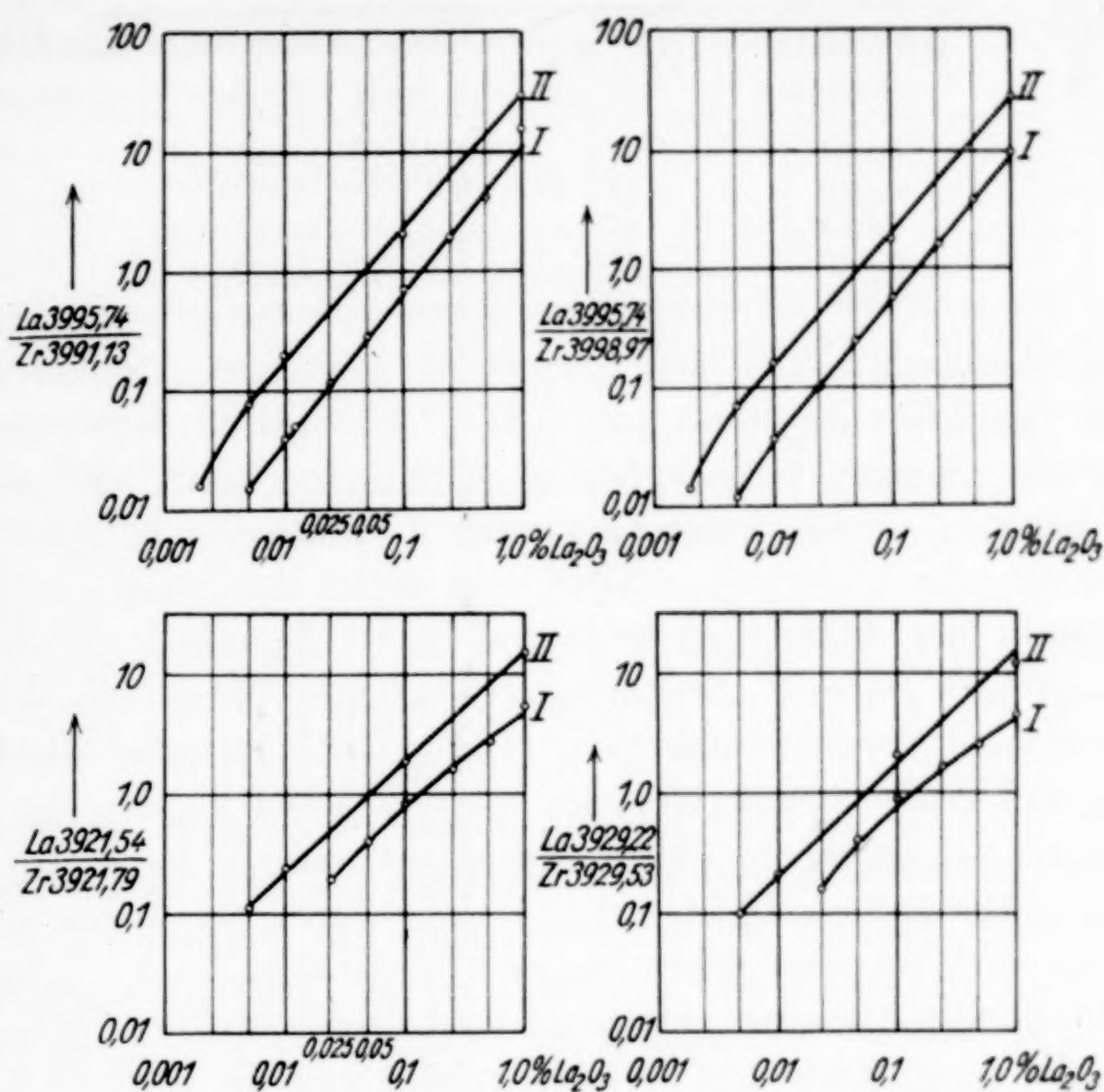


Fig. 2. Intensitätsverhältnisse von La : Zr-Linien
in Abhängigkeit von der La-Konzentration
I in CaO II in Al_2O_3

Tabelle 4

10 Aufnahmen der Mischung 0,1 % La_2O_3 in CaO

Film-Nr.	La 3995,74 Zr 3998,97	Berechnet % Gehalt	Fehler in %
398	0,67	0,093	— 7
399	0,78	0,102	+ 2
401	0,71	0,099	— 1
442	0,70	0,097	— 3
443	0,71	0,099	— 1
444	0,71	0,099	— 1
445	0,79	0,102	+ 2
446	0,67	0,093	— 7
508	0,79	0,102	+ 2
509	0,63	0,089	— 11

Mittelwert: 0,72

und 0,01% La_2O_3 auch schon nach je einer Aufnahme deutlich unterscheiden. Für das Intensitätsverhältnis $\frac{\text{La } 3995,74}{\text{Zr } 3998,97}$ wurde gefunden:

Intensitäts- verhältnis	Film-Nr.	
0,054	411	} 0,0125% La_2O_3
0,049	412	
0,045	409	
0,039	410	} 0,01% La_2O_3
0,035	488	

In Aluminiumoxyd als Grundstoff sieht der Verdampfungsprozeß rein äußerlich etwas anders aus. Anfangs ist der Bogen von den großen Mengen verdampfenden Aluminiums stark blau gefärbt, diese Färbung verschwindet aber nach 2 Fraktionen vollständig im Gegensatz zum CaO ; dies erklärt sich durch den relativ niedrigen Siedepunkt des Aluminiumoxyds von 2200° gegenüber 2850° beim Calciumoxyd. Da das Aluminiumoxyd leichter verspritzt, bedurfte es besonderer Vorsichtsmaßregeln. Die gefüllte Kathode wurde zunächst elektrisch bis zur Weißglut erhitzt. Dazu wurden die Elektroden bis zur Berührung einander genähert und ein Strom von etwa 15 Amp. hindurchgeschickt. Der Bogen wurde dann bei 4 Amp. gezündet und bei etwa 6 mm Länge 27 Sekunden (= 1 Umlauf des Verschlußsektors) brennen gelassen. Innerhalb der zweiten 27 Sekunden wurde die Stromstärke auf 10 Amp. erhöht und die normale Bogenlänge von 8—10 mm eingestellt. Aufnahmen, bei denen trotzdem noch etwas verspritzte, sei es, daß dies direkt beobachtet wurde oder, daß auf den Aufnahmen die Linien der Grundsubstanz zu schwach erschienen, wurden verworfen, da die Intensitätsverhältnisse von La- zu Zr-Linien in unkontrollierbarer Weise verändert sind. In den Spektren zeigt sich folgender Gang: in den ersten zwei Fraktionen verdampft nur Al_2O_3 , in der dritten Fraktion werden die Al-Linien sehr viel schwächer, gleichzeitig treten La- und Zr-Linien auf, die dann gewöhnlich in der 4., 5. und 6. Fraktion das Maximum erreichen, das Al ist dann fast quantitativ fort. Dies führt dazu, daß in den Spektren die Lanthan- und Zirkonlinien sehr kurz werden und nur unmittelbar vor der Kathode erscheinen. Da nur wenig Ionen im Bogen vorhanden sind, wandern La und Zr sehr stark, es tritt eine erhebliche Anreicherung vor der Kathode auf.

So erklärt sich auch die etwas größere Empfindlichkeit des Lanthans in Al_2O_3 -Mischungen. Während in CaO nur bis 0,0025% nachgewiesen werden konnten, waren im Al_2O_3 noch 0,001% La_2O_3 zu erfassen, auch bei den übrigen Konzentrationen erschienen die La-Linien in Al_2O_3 etwas stärker, aber in der Länge kürzer. In der Tabelle 5 sind dieselben Intensitätsverhältnisse wie für die

CaO-Mischung zusammengestellt. Die einzelnen Werte sind wieder Mittelwerte aus zwei bis drei Aufnahmen.

Tabelle 5

Intensitätsverhältnisse von La- zu Zr-Linien
bei verschiedenen La-Konzentrationen in Al_2O_3

	1%	0,1%	0,01%	0,005%	0,002%
La 3995,74 Zr 3998,97	30	2,1	0,20	0,078	0,016
La 3995,74 Zr 3991,13	28	1,8	0,16	0,068	0,014
La 3929,22 Zr 3929,53	15	1,8	0,24	0,11	—
La 3921,54 Zr 3921,79	12	2,1	0,21	0,10	—

Vergleicht man diese Tabelle mit der für CaO als Grundstoff, so bemerkt man, daß die entsprechenden Intensitätsverhältnisse in Al_2O_3 durchschnittlich um einen Faktor 2 bis 3 größer sind. Dies ist nicht verwunderlich, da Lanthanoxyd und Zirkonoxyd nur annähernd gleichzeitig verdampfen. In graphischer Darstellung ergibt sich für das Intensitätsverhältnis von La- zu Zr-Linien wieder eine Gerade, wie die Kurven II in Fig. 2 zeigen.

In Al_2O_3 - Fe_2O_3 -Mischungen ließ sich das Lanthan weniger gut quantitativ bestimmen. Der Grund liegt wohl darin, daß trotz erhöhter Vorsichtsmaßregeln etwas von der Schmelze verspritzt, denn der Bogen brennt mit Fe_2O_3 sehr unruhig.

Das Ergebnis für Al_2O_3 - Fe_2O_3 -Mischung ist in der letzten Tabelle zusammengestellt. Die Werte passen, wenn auch weniger gut, in das System La_2O_3 in Al_2O_3 .

Tabelle 6

Intensitätsverhältnisse von La- zu Zr-Linien
bei verschiedenen La-Konzentrationen in Al_2O_3 und Fe_2O_3

	0,5%	0,05%	0,005%
La 3995,74 Zr 3998,97	5,0	1,1	0,12
La 3995,74 Zr 3991,13	4,0	0,92	0,093
La 3929,22 Zr 3929,53	7,7	1,6	0,16
La 3921,54 Zr 3921,79	7,6	1,5	0,11

Es wird sich also empfehlen für eine genauere Bestimmung des Lanthans in Sesquioxiden das Eisen vorher chemisch zu entfernen.

Zusammenfassung

1. Es werden die günstigsten Bedingungen für die quantitative Spektralanalyse eines schwer verdampfenden Stoffes wie Lanthanoxyd ermittelt. Zur Erzeugung der Spektren werden nach dem Verfahren von MANNKOPFF und PETERS die günstigen Anregungsbedingungen in der negativen Glimmschicht des Lichtbogens benutzt.

2. Mit Hilfe von Vergleichsaufnahmen läßt sich der Gehalt leicht auf Zehnerpotenzen genau angeben.

3. Zur Erreichung größerer Genauigkeit wird dem Grundstoff ein Eichstoff in Gestalt von 5% Zirkonoxyd hinzugefügt. Geeignete La- und Zr-Linien werden photometriert. Aus dem Intensitätsverhältnis läßt sich die La-Konzentration bestimmen. Der mittlere Fehler beträgt im günstigsten Falle, berechnet aus 10 Werten, bei 0,1% $\text{La}_2\text{O}_3 \pm 5\%$, im allgemeinen $\pm 10\%$.

4. Bei einem Materialverbrauch von nur 1,5 mg können bis zu 0,001% La_2O_3 in Al_2O_3 bzw. 0,0025% La_2O_3 in CaO nachgewiesen werden.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Dr. E. h. V. M. GOLDSCHMIDT möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein großes Interesse bei der Ausführung derselben herzlichst danken. Ferner möchte ich Herrn Dr. R. MANNKOPFF und Herrn Dr. CL. PETERS für viele Ratschläge und Besprechungen meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Göttingen, Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität.

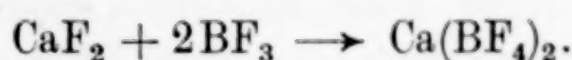
Bei der Redaktion eingegangen am 22. November 1934.

Über den thermischen Zerfall der Metallborfluorid-Ammoniakate

Von GÜNTHER BALZ und WERNER ZINSER

Mit 6 Figuren im Text

J. H. DE BOER und J. A. M. VAN LIEMPT¹⁾ haben versucht, das wasserfreie $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ aus Bortrifluorid und Calciumfluorid darzustellen nach



Es gelang ihnen jedoch nicht, das wasserfreie Salz zu erhalten. Sie bewiesen aber mit Hilfe eines BORN'schen Kreisprozesses²⁾, daß die Bildung des $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ auf diesem Wege unmöglich ist, da die Bildungswärme des hypothetischen $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ aus CaF_2 und 2BF_3 stark negativ sein müßte. Sie würde zwischen -60 und -90 kcal liegen. Dagegen gelang es E. WILKE-DÖRFURT und G. BALZ³⁾, aus Borfluorwasserstoffsäure, die sie unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen auf Calciumcarbonat einwirken ließen, ein Hydrat des Calciumborfluorids, das $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ darzustellen. Durch die Anlagerung von H_2O an das Kation wird die an und für sich negative Bildungswärme des wasserfreien Salzes positiv und das Salz wird durch die gleichzeitige Komplexbildung am Kation und am Anion stabilisiert⁴⁾. Auch die anderen Schwermetall- und Erdalkaliborfluoride sind nur in wasserhaltigem Zustande bekannt. Bei den Ammoniakaten der Metallfluoride vom Typus $\text{Me}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$, wo Me ein zweiwertiges Metall, wie Ni, Co, Fe, Mn, Cd ist, liegt eine ähnliche Stabilisierung des BF_4 -Komplexes vor. Diese Salze erhält man aus ammoniakalischen Metallsalzlösungen durch Zusatz von Ammoniumborfluoridlösung als schwerlösliche, regulär kristallisierende Niederschläge. Auch die Borfluoride dieser Kationen sind

¹⁾ J. H. DE BOER u. J. A. M. VAN LIEMPT, Rec. Trav. Pays-Bas 46 (1927), 126.

²⁾ In Anlehnung an die Berechnung der Bildungswärme eines CaF_2 -Ammoniakates durch W. BILTZ u. H. G. GRIMM. Z. anorg. u. allg. Chem. 145 (1925), 86.

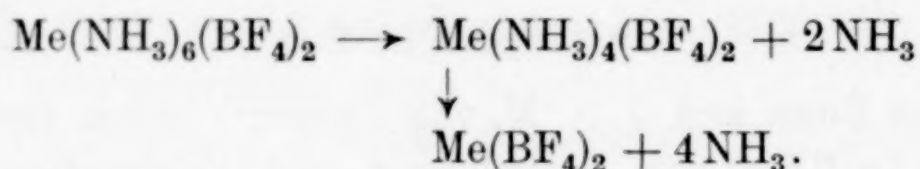
³⁾ E. WILKE-DÖRFURT u. G. BALZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 159 (1927), 198.

⁴⁾ W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 166 (1927), 275.

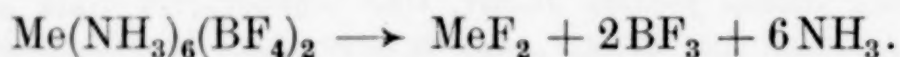
in wasserfreiem Zustande nicht existenzfähig, da ihre Bildungswärme stark negativ wäre, sondern nur in der Form ihrer Hexaquo- oder Hexamminsalze.

Es war von besonderem Interesse, die thermische Dissoziation der Metallamminborfluoride zu untersuchen, da nicht ohne weiteres vorauszusehen war, in welcher Richtung dieser Zerfall verlaufen wird. Es liegen folgende Zerfallsmöglichkeiten vor:

1. Der Abbau führt über niedrigere Ammoniakate oder ohne Zwischenstufen zum wasserfreien Metallborfluorid.



2. Der Abbau führt über niedrigere Ammoniakate oder ohne Zwischenstufen zum wasserfreien Metallfluorid.



Die Entstehung von Metallborfluorid $\text{Me}(\text{BF}_4)_2$ ist aus den oben dargelegten Gründen sehr unwahrscheinlich, wenn die Gitterenergie des betreffenden Metallfluorids sehr groß ist, und dies ist ja bei den angeführten Fluoriden der Fall.

Die vorliegende Arbeit¹⁾ sollte Aufklärung bringen über den Verlauf der thermischen Dissoziation der Metallborfluorid-Ammoniakate. Besonders interessierte die Frage, ob dabei als Zwischenstufen niedrigere Ammoniakate auftreten, oder ob die unter 2. angeführte Zerfallsgleichung dem tatsächlichen Verlauf des Zerfalls entspricht. In diesem Falle sollte versucht werden, den thermischen Abbau der Metallborfluorid-Ammoniakate als präparative Methode zur Gewinnung wasserfreier Fluoride auszuarbeiten, die besonders für das Nickel- und Kobaltsalz gegenüber dem Verfahren von POULENC²⁾ (Erhitzen der Ammoniumdoppelfluoride) den Vorteil der bequemerer Arbeitsweise hätte. In Betracht kamen für die Untersuchungen folgende Borfluoridammoniakate:

Nickelhexamminborfluorid	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$
Silberdiamminborfluorid	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{BF}_4$
Cadmiumhexamminborfluorid	$\text{Cd}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$
Zinktetramminborfluorid	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{BF}_4)_2$

¹⁾ Vgl. auch W. ZINSE, Diplomarbeit, Technische Hochschule Stuttgart, 1931. (Manuskript.)

²⁾ C. POULENC, Compt. rend. **114** (1892), 1426.

ferner die beiden Vertreter der Luteokomplexsalze:

Kobalthexamminborfluorid $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_3$

Chromihexamminborfluorid $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_3$.

I. Thermischer Zerfall des Nickelhexamminborfluorids. $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$

A. Abbau im Tensieudiometer

Aus rein praktischen Gründen (Beständigkeit und leichte Zugänglichkeit) wurde zunächst der Zerfall von $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$ untersucht. Das verwandte Präparat wurde aus Nickelborfluoridlösung und Ammoniak hergestellt¹⁾. (Analyse: 17,62 und 17,44% Ni, berechnet 17,55%.) Der Abbau wurde in einem HÜTTIG'schen Tensieudiometer²⁾ durchgeführt. Zur Orientierung über den Verlauf der Reaktion wurden einige Ammoniakdrucke bei erhöhter Temperatur aufgenommen. Bei 150° begann langsam ein NH_3 -Druck sich einzustellen, der bei 200°C etwa 50 mm, bei 240°C etwa 200 mm betrug. Nach dem Abpumpen von NH_3 und erneuter Druckeinstellung zeigte sich an der kälteren Zone des Reaktionsgefäßes deutlich ein weißes Sublimat, das sich mit fortschreitendem Abbau verstärkte und beim Erwärmen fortsublimierte, gleichzeitig trat eine leichte Verätzung des Reaktionsgefäßes ein. Demnach muß bei dem Abbau neben dem Ammoniak noch ein anderer Stoff aus dem Bodenkörper entweichen.

Die qualitative Untersuchung des Sublimates ergab die Anwesenheit von Bor, Fluor und Ammoniak. Es muß seiner Entstehungsweise und seinem ganzen Verhalten nach sich um ein Kondensationsprodukt von Bortrifluorid und Ammoniak handeln, nämlich um die von J. DAVY³⁾ entdeckte und in neuester Zeit von CH. A. KRAUS und Earl H. BROWN⁴⁾ eingehend untersuchte Verbindung $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$. Die nähere Untersuchung (vgl. unten) zeigte, daß das Sublimat tatsächlich aus $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ bestand. Der blaßgelbe Rückstand war praktisch ammoniakfrei, er bestand aus Nickelfluorid NiF_2 .

Zum näheren Studium der Zerfallsreaktion wurde ein isothermer Abbau bei 211°C (Siedeflüssigkeit: Nitrobenzol) durchgeführt. Die Substanz wurde, da bei dem ersten Versuch eine leichte Verätzung des Glasgefäßes beobachtet worden war, in einen Platinzylinder

¹⁾ E. WILKE-DÖRFURT u. G. BALZ, l. c.

²⁾ G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. **114** (1920), 161.

³⁾ J. DAVY, Phil. Trans. **1812**, 369.

⁴⁾ CH. A. KRAUS u. Earl H. BROWN, Journ. Am. chem. Soc. **51** (1929), 2690.

eingefüllt (vgl. Fig. 1). Nach einem Anfangsdruck von 56 mm Hg fiel der Druck über 36 mm auf 29 mm ab, der sich einigemal scheinbar konstant nach jeder Absorption des Ammoniaks mit Schwefelsäure einstellte. Die Einstellzeit der Drucke nahm aber rasch zu, gegen Ende des Abbaus dauerte eine Einstellung mehrere Tage, der Druck fiel dabei weiter ab. Am Schluß des Abbaus, der nach etwa 30 Tagen beendet war, wurde das NH_3 -Absorptionsgefäß gewogen, sowie die im Sublimat befindliche Ammoniakmenge in dem abgeschnittenen

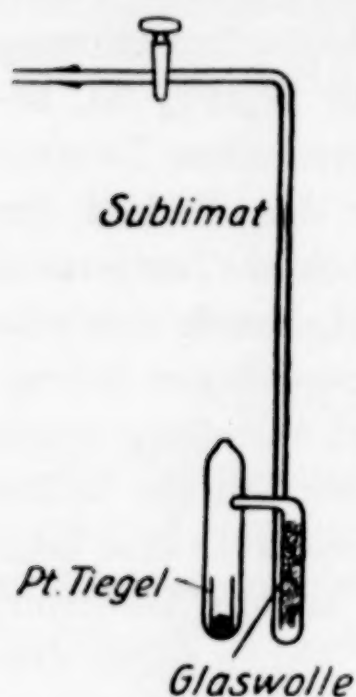
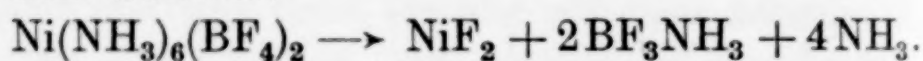


Fig. 1

Teil des Glasrohres maßanalytisch ermittelt. Die Einwaage an $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$ betrug 1,1000 g; die Gewichtszunahme des Absorptionsgefäßes war 0,2190 g entsprechend 3,93 Mol NH_3 , im Sublimat waren 0,1088 g NH_3 entsprechend 1,96 Mol. Insgesamt wurden 5,89 Mole NH_3 gefaßt, statt der berechneten 6 Mole. Beim thermischen Zerfall des $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$ werden somit 4 Mole Ammoniak gasförmig frei, während 2 Mole sich mit dem entweichenden BF_3 zu einer als Sublimat auftretenden Verbindung vereinigen. Der Zerfall erfolgt nach dem Schema:



Das komplexe Anion zerfällt demnach gleichzeitig mit dem Kation, ein Diammin tritt dabei nicht auf. Weil bei dem Verlauf der Untersuchungen Bedenken über die wirkliche Konstanz der gemessenen Drucke auftauchten, wurde ein weiterer Abbau in Angriff genommen, bei dem in erster Linie auf die Druckeinstellung und die Reversibilität des Systems geachtet wurde. Die Versuchsanordnung und die Arbeitsweise war die gleiche wie beim ersten Abbau. Bei Beginn wurde diesmal, um den wirklichen Anfangsdruck der Dissoziation zu erfassen, der aus dem ersten Versuchsdiagramm extrapolierte Druck von 88 mm NH_3 aus der Vorratsbirne¹⁾ „vorgelegt“. Der Druck stieg überraschenderweise innerhalb weniger Stunden auf 97 mm, dann verlangsamte sich der Druckanstieg derart, daß in 4 Tagen der Druck nur um etwa 5 mm gestiegen war. Es war daher naheliegend, daß die Drucke des ersten Abbaus nicht konstant gewesen waren. Deshalb wurde dieser Abbau weitergeführt, ohne eine Absorption des NH_3 vorzunehmen. Der Druck stieg langsam, aber stetig, innerhalb 5 Wochen um etwa 50 mm. Nun wurde, um

¹⁾ $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$, das beim Erwärmen NH_3 abgibt.

wenigstens einen Anhaltspunkt über den tatsächlichen Enddruck zu finden, ein Ammoniakdruck von 190 mm vorgelegt (statt des Enddruckes von 137 mm), der Druck begann trotzdem langsam um 1 mm in 2 Tagen zu steigen. Nach Vorlage von 300 mm NH_3 stieg der Druck wieder langsam weiter.

Der Versuch, auch nur einen konstanten Anfangsdruck zu messen, wurde nach einer Beobachtungsdauer von etwa 3 Monaten endgültig aufgegeben.

Wirklich konstante Zersetzungsdrucke lassen sich demnach beim Nickelhexamminborfluorid nicht messen. Beim Abkühlen fiel jedoch der Druck stets um einen gewissen Betrag, der jedenfalls größer war, als der Gaskontraktion infolge der Abkühlung entspricht, aber der Druckabfall erfolgte sehr langsam und unvollständig. Es tauchte nun die Vermutung auf, daß die mangelnde Reversibilität des Zerfalls in ursächlichem Zusammenhang steht mit dem Entweichen von Borfluorid aus dem Bodenkörper, weil das BF_3 infolge der Bildung von $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$, das sich in den kälteren Zonen als Sublimat niederschlägt, aus der Gasphase verschwindet. Das chemische Gleichgewicht wird somit dauernd gestört und der Zerfall schreitet weiter fort. Um zu prüfen, ob dies der Grund ist für die fehlende Kon-

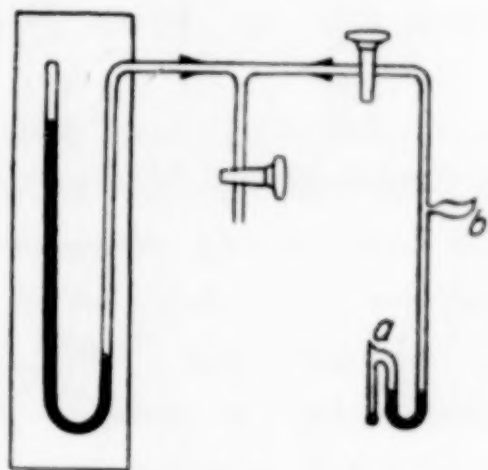


Fig. 2

stanz der Zerfallsdrucke, wurde für weitere Untersuchungen eine Versuchsanordnung gewählt, die ein Entweichen des Borfluorids aus dem System durch Wegsublimieren verhindern sollte. An ein Manometersystem wurde mittels Normalschliff ein mit Hahn versehenes Reaktionsgefäß angesetzt, das einer von A. Stock und E. Kuss¹⁾ zur Messung von Dampfdrücken kleiner Mengen bei höherer Temperatur flüchtiger Stoffe angegebenen Vorrichtung nachgebildet war. Das eigentliche Reaktionsgefäß besteht, wie aus nebenstehender Fig. 2 hervorgeht, aus einem Glasrohr, an das seitlich ein kleines U-Rohr angesetzt ist. Nach dem Einfüllen der Substanz wurde das Gefäß oben bei a abgeschmolzen und das Gerät sorgfältig hoch evakuiert (10^{-3} mm), dann wurde durch Neigen das in einem Ansatz b befindliche, vorher abgemessene Quecksilber in das U-Rohr befördert, das jetzt als Nullmanometer diente. Das Reaktionsgefäß wurde in

¹⁾ A. Stock u. E. Kuss, Ber. 47 (1914), 3114.

einem Ölbad auf die gewünschte Temperatur gebracht, die Drucke wurden mit trockener Luft von der anderen Seite kompensiert und an einem großen Quecksilbermanometer abgelesen. Weil das ganze Reaktionsgefäß durch das Quecksilber des Nullmanometers geschlossen war und sich vollkommen in dem erhitzten Ölbad befand, konnte sich aus dem System kein BF_3 verflüchtigen, es sollte sich demnach ein Gleichgewicht einstellen. Aus einer Versuchsserie seien 3 Meßreihen herausgegriffen:

I.		II.	
Einwaage: 0,662 g $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$ Einstellzeit: 30 Minuten		Einwaage: 0,430 g Einstellzeit: 30 Minuten	
t°	p mm Hg	t°	p mm Hg
86	53	109	199
107	71	124	232
112	77	158	330
132	111	190	493
154	170	204	615
Reversibel bis auf 12 mm in 12 Stdn.		Reversibel bis auf 56 mm in 12 Stdn.	

III.	
Dieselbe Einwaage nach dem Abkühlen (12 Stunden) erneut erhitzt	
t°	p mm Hg
111	307
123	342
128	351
136	369
Reversibel bis auf 87 mm in 12 Stunden	

Aus diesen Versuchen ergibt sich zweierlei: Von einer Konstanz der Zerfallsdrucke kann keine Rede sein, ebensowenig von einer Umkehrbarkeit der Reaktion. Die Drucke hängen in unkontrollierbarer Weise von der Erhitzungsgeschwindigkeit und Erhitzungsdauer ab. Besonders lehrreich ist Versuch III, der unmittelbar an Versuch II angeschlossen wurde. Zu Beginn waren die von Versuch II herrührenden 56 mm NH_3 vorhanden; weil das Ammoniak nicht mehr vom Bodenkörper gebunden wurde, stiegen die Drucke weit über die vorhergehenden hinaus.

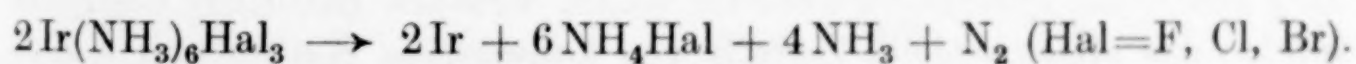
B. Erklärung des irreversiblen Zerfalls

Die Verhältnisse beim thermischen Zerfall des Nickelhexamminborfluorids liegen nach dem experimentellen Befund ähnlich wie beim

Abbau der Kobaltiake, die keine konstanten Zersetzungsdrucke zeigen und nur begrenzte Reversibilität der Zerfallsreaktion aufweisen, wie von W. BILTZ¹⁾ gefunden wurde. Bei einer nach der statisch-manometrischen Methode durchgeführten Versuchsreihe am $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$, -Bromid und -Sulfat stellte er fest, daß die NH_3 -Drucke langsam aber stetig steigen, und zwar im Verlauf von vielen Tagen (16); von einer Konstanz der Drucke konnte also keine Rede sein. Er faßte das Ergebnis seiner Untersuchungen über den Abbau der Kobaltiake folgendermaßen zusammen: „Sämtliche Abspaltungsreaktionen verlaufen sehr langsam, schlecht reproduzierbar und nicht vollständig umkehrbar.“

Die Resultate, die beim Abbau des Nickelhexamminborfluorids erhalten wurden, sind die gleichen. Wenn der Zerfall bei einer bestimmten Temperatur begonnen hat, so schreitet er bei dieser Temperatur immer langsamer, aber stetig weiter, ebenso ist der Zerfall nicht umkehrbar.

W. BILTZ führte die mangelnde Gleichgewichtseinstellung beim Abbau der Kobaltiake zurück auf energetische Verhältnisse, und auf die Tatsache, daß die Hexamminkobaltisalze beim thermischen Zerfall eine „Selbstreduktion“ erleiden, das heißt sie gehen von 3-wertigen in Verbindungen des 2-wertigen Kobalts über. Am Beispiel des Hexamminkobaltphosphats, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{PO}_4$ konnte er zeigen, daß schon nach Abgabe eines kleinen Teils des Ammoniaks das Salz in entsprechender Menge ohne Bildung einer Zwischenstufe in Kobaltsalz übergegangen war. Wie G. F. HÜTTIG²⁾ feststellte, tritt beim Abbau der Iridiumhexamminhalogenide von der Zusammensetzung $\text{Ir}(\text{NH}_3)_6\text{Hal}_3$ ebenfalls ein irreversibler Zerfall unter Abscheidung eines Sublimats von Ammoniumhalogenid ein, das sich infolge „Selbstreduktion“ der Iridiumsalze bildet nach folgender Gleichung:



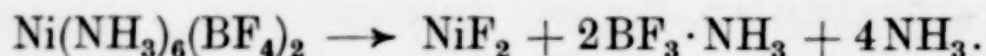
Auch hier treten beim Zerfall anscheinend konstante Ammoniakdrucke auf, die natürlich infolge völliger Zersetzung des abgebauten Teils des Iridiumsalzes nicht reversibel sind, die jedoch wie beim Nickelhexamminborfluorid bei jeder erneuten Einstellung stark abfallen.

Der Grund für den „anormalen“ Verlauf des thermischen Abbaues der genannten Luteoverbindungen ist vor allem in der mit der Ammoniakabspaltung verbundenen Reduktion des betreffenden

¹⁾ W. BILTZ, Z. anorg. Chem. 83 (1913), 177.

²⁾ G. F. HÜTTIG, Privatmitteilung, nach Versuchen von TH. MAYER.

Metallions zu suchen. Diese Erklärung reicht für den Zerfall des Nickelhexamminborfluorids nicht aus, denn das Nickel liegt nachher in der gleichen Wertigkeitsstufe in Form von NiF_2 vor:



Der vollständig irreversible Zerfall des Salzes beim Erhitzen ist durch die energetischen Verhältnisse bedingt. W. BILTZ und E. RAHLFS¹⁾ haben gezeigt, daß wasserfreies Nickelfluorid kein Ammoniak anlagern kann bei Abwesenheit von Wasser, auch bei Anwendung von Druck, und dies zurückgeführt auf die große Gitterenergie des Nickelfluorids. Die Energie, die bei der Einlagerung von NH_3 in das Gitter des NiF_2 gewonnen werden könnte, reicht nicht aus, um das Gitter um den notwendigen Betrag zu dehnen, das heißt die Bildungswärme eines NiF_2 -Ammoniakats wäre negativ. Tritt aber gleichzeitig am Kation und am Anion Komplexbildung ein, so ist nach dem Prinzip der Stabilisierung durch energieliefernde Zusatzreaktionen²⁾ die Bildung einer stabilen Verbindung möglich. Besonders angestellte Versuche ergaben in der Tat, daß auf -79° gekühltes NiF_2 kein BF_3 bindet. Dagegen scheint NiF_2 mit $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ und flüssigem Ammoniak im Bombenrohr unter Bildung von $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$ langsam zu reagieren. Der vollständige und irreversible Zerfall des Nickelhexamminborfluorids ist somit dadurch zu erklären, daß bei der Abgabe von Ammoniak gleichzeitig BF_3 frei wird, weil ein wasserfreies $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ nicht existenzfähig ist, niedere Ammoniakate augenscheinlich nicht auftreten und das BF_3 sich mit dem NH_3 zu einer festen Verbindung BF_3NH_3 vereinigt. Diese sublimiert fort und damit wird das Gleichgewicht gestört, es kann sich daher die Verbindung beim Abkühlen nicht zurückbilden. Bei der „geschlossenen“ Versuchsanordnung, die ein Entweichen von BF_3 aus dem System verhindern sollte, entsteht natürlich ebenfalls infolge des gleichzeitigen Zerfalls von komplexem Kation und Anion die Verbindung BF_3NH_3 , die zwar nicht entweichen kann, aber wie weiter unten beschriebene Versuche ergaben, bei den betreffenden Temperaturen noch fest ist, also nicht unmittelbar mit dem durch Abbau entstandenen NiF_2 reagieren kann.

Die auffallende Erscheinung, auf die schon früher³⁾ hingewiesen wurde, daß die Zersetzungsreaktion, obwohl sie irreversibel ist, nach

¹⁾ W. BILTZ u. E. RAHLFS, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 374.

²⁾ W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 275.

³⁾ G. F. HÜTTIG, l. c.

Erreichung eines bestimmten Druckes scheinbar zum Stillstand kommt, und wieder fortschreitet, wenn der Druck wieder auf 0 mm gesunken ist (durch Absorption des NH_3), ist wohl zurückzuführen auf die langsame Diffusion des Ammoniaks aus dem Innern der Nickelhexammin-Borfluoridkristalle. Die Kristallform des ursprünglich vorhandenen $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$ bleibt nämlich auch beim vollständigen Abbau erhalten, das entstandene NiF_2 zeigt vollkommene Pseudomorphosen nach dem in Oktaedern kristallisierenden Nickelhexamminborfluorid. Die mit fortschreitendem Abbau immer langsamere Druckeinstellung, die mit einem beträchtlichen Druckabfall verbunden ist, kann ebenfalls durch die behinderte Diffusion des Ammoniaks erklärt werden.

C. Versuche zur präparativen Darstellung von wasserfreiem NiF_2

Nachdem der Abbau des Nickelhexamminborfluorids ergeben hatte, daß es glatt in NiF_2 , BF_3NH_3 und NH_3 zerfällt, sollte versucht

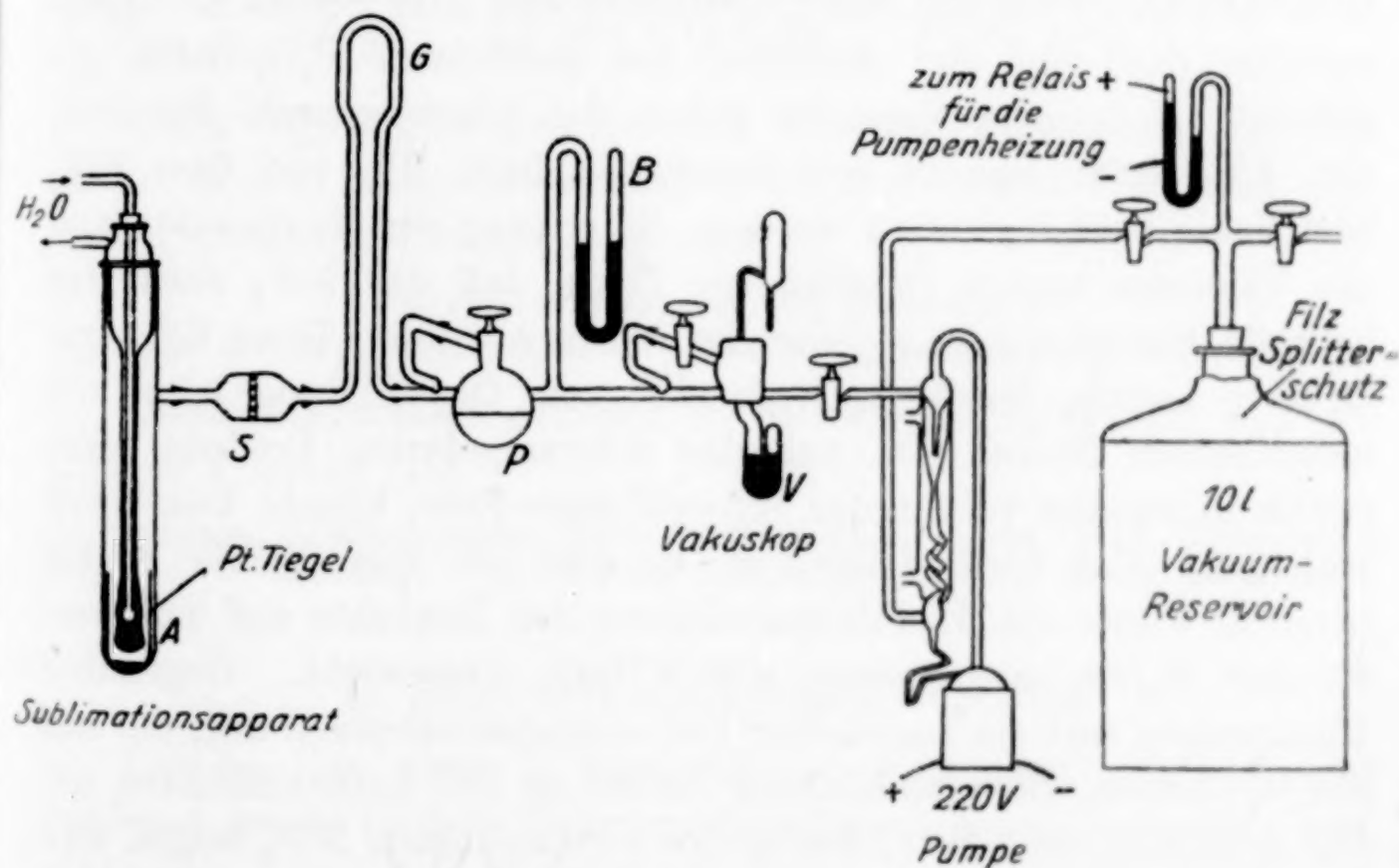


Fig. 3

werden, diesen Zerfall zu einer präparativen Methode zur Darstellung von wasserfreiem NiF_2 , gegebenenfalls auch von CoF_2 , FeF_2 und MnF_2 auszuarbeiten. Die zur Zersetzung des Nickelsalzes verwendete Apparatur sei an Hand der Fig. 3 kurz beschrieben. Die Zersetzung selbst erfolgte in dem Vakuumsublimationsapparat,⁷ der

mit Hilfe einer Pumpenanlage evakuiert werden konnte. Zur Druckmessung dienten das abgekürzte Manometer *B* und für die niederen Drucke das GAEDE'sche Vakoskop *V*. Die durch einen Hahnstopfen abschließbare, mit Normalschliff angesetzte P_2O_5 -Kugel *P* diente zur Absorption von Wasserdampfspuren aus dem Gesamtsystem. Zwischen den Sublimationsapparat und das Manometersystem war eine Glasfeder *G* zur Erhöhung der Beweglichkeit und eine Jenaer Glasfritte (G_3) *S* als Staubfilter zur Zurückhaltung zerstäubter Substanz aus dem Sublimationsapparat eingeschaltet. Die übrigen Einzelheiten sind aus der Zeichnung leicht ersichtlich.

Die zur Zersetzung bestimmte Substanz wurde in einem Platintiegel in den Sublimationsapparat gebracht und dieser mittels eines Ölbad es erhitzt, das mit Temperaturregler versehen war. Je nach der Menge der Substanz dauerte ein Arbeitsgang 2—4 Tage. Das entweichende Ammoniak wurde zu Beginn mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt bei einer Temperatur von etwa $200^\circ C$. Nachdem die Ammoniakentwicklung nachgelassen hatte, wurde die Temperatur allmählich bis auf $320^\circ C$ gesteigert und zum Schluß im Hochvakuum (0,01 mm und darunter) bei geöffnetem P_2O_5 -Gefäß gearbeitet. Zahlreiche Versuche gaben das überraschende Resultat, daß die letzten Spuren von Ammoniak bzw. BF_3 von dem NiF_2 hartnäckig zurückgehalten werden. Steigerung der Temperatur und des Vakuums hatten lediglich zur Folge, daß das NiF_2 statt rein hellgrün bis ockergelb, stellenweise schwarz wurde. Diese Schwarzfärbung konnte herrühren entweder von Oxydbildung oder von metallischem Nickel. Da sich das schwarzgefärbte Produkt nicht restlos in warmer verdünnter Schwefelsäure löste, konnte kein Oxyd vorliegen. Um festzustellen, ob es sich um metallisches Nickel handelt, wurde die Reduktionswirkung des Produkts auf mit verdünnter H_2SO_4 angesäuerte $n/10$ - $KMnO_4$ untersucht. Gegenüber Blindproben trat ein merklicher Permanganatverbrauch auf, der auf die Oxydation von metallischem Nickel zu Ni^{II} zurückzuführen ist. Die mikroskopische Betrachtung des verunreinigten NiF_2 zeigte, daß es an einzelnen Stellen oberflächlich vollständig schwarz war, während andere Partikel rein olivgrüne Farbe aufwiesen, sowohl die reinen wie die schwarzen Teile zeigten tadellose Pseudomorphosen nach dem oktaedrischen $Ni(NH_3)_6(BF_4)_2$. Es wurde nun versucht, mit Hilfe eines magnetischen Feldes eine Trennung zu erreichen. Zwischen den Polschuhen eines starken Elektromagneten ließ man das verunreinigte NiF_2 wiederholt langsam durchrieseln. Es trat dabei wohl

eine Anreicherung des dunklen Produktes an den Polschuhen ein, während der Rest heller wurde, eine restlose Trennung ließ sich jedoch nicht erreichen. Daß bei der Erhitzung des NiF_2 auf höhere Temperaturen eine partielle Reduktion zum metallischen Nickel eintritt, ist auf die beginnende Dissoziation des NH_3 zurückzuführen, die durch die katalytische Wirkung des Ni begünstigt wird:



Der Wasserstoff der letzten hartnäckig zurückgehaltenen Spuren von Ammoniak reduziert das NiF_2 zu Ni. Nachstehend sind einige Daten des durch Abbau gewonnenen NiF_2 angeführt, sowie die der Reduktionswerte von Ni-haltigem NiF_2 .

Grünes NiF_2 (250°):

Probe Nr.	Einwaage in g	Gefunden	Gefunden	Berechnet in %
I.	0,1382	0,2170 g NiSO_4	59,5% Ni	60,69
II.	0,1939	0,3014 g NiSO_4	58,9% Ni	60,69
I.	0,0724	0,65 cm ³ n/10- H_2SO_4	0,15% NH_3	—
II.	0,0400	0,55 cm ³ n/10- H_2SO_4	0,23% NH_3	—

Trotz tagelangem Erhitzen im Vakuum entsprachen die Präparate in der Zusammensetzung nicht dem reinen NiF_2 und enthielten merkliche Mengen Ammoniak.

Partiell schwarzes NiF_2 (320—350°)

Einwaage: 0,0762 g; verbr.: 0,30 cm³ n/10- KMnO_4 ; entspr. 1,2% Ni (metallisch).

Durch Magnetfeld getrennt in Ni-reiches Produkt (I) und Ni-ärmeres Produkt (II).

I. Einwaage: 0,0606 g; verbr.: 0,5 cm³ n/10- KMnO_4 ; entspr.: 2,4% Ni (metall.).
II. „ 0,0636 g; „ 0,2 cm³ n/10- KMnO_4 „ 0,94% Ni (metall.).

D. Bortrifluoridammin $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$

Das bei den unter C. beschriebenen Versuchen erhaltene rohe Sublimat wurde in dem Vakuumsublimationsapparat vorsichtig umsublimiert, wobei darauf geachtet wurde, daß es nicht durch verstäubtes NiF_2 verunreinigt wurde. Das farblose, nickelfreie Produkt schied sich in dicken Krusten am Kühler ab, von dem es sich leicht ablösen ließ. In Wasser löste sich die kristalline Verbindung langsam auf, die Lösung gab alle Reaktionen auf BF_4^- und NH_4^+ . Die Hydrolyse des Sublimats verläuft nach folgender Gleichung:



Zur Analyse wurde der Ammoniakgehalt durch Destillation mit NaOH bestimmt.

Dampfdrucke von BF_3NH_3

Einwaage: 0,4156 g; verbraucht: 48,70 cm³ n/10- H_2SO_4 = 20,0% NH_3 ; berechnet: 20,06%.

Im Zusammenhang mit den oben beschriebenen Versuchen, ein Entweichen von BF_3 aus dem Gesamtsystem $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$ durch Verwendung eines mit auf die Versuchstemperatur erhitzten Nullmanometers zu verhindern, war von Interesse, von welcher Temperatur an das $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ einen merklichen Dampfdruck besitzt. Die Dampfdrucke wurden mit einem dem BODENSTEIN'schen Spiralmanometer ähnlichen Glasfedermanometer nach J. S. ANDERSON¹⁾ ermittelt, das als Nullinstrument diente. Die Drucke wurden kompensiert und mittels eines gewöhnlichen Quecksilbermanometers gemessen. Die Substanz wurde in dem evakuierten Federmanometer mit einem Ölbad langsam erhitzt, die Temperatur wurde mit einem Normalthermometer gemessen. Die Messungen erheben keinen Anspruch auf höchste Genauigkeit, sie sind aber größenordnungsmäßig richtig. Bei längerem Erhitzen von BF_3NH_3 scheint eine teilweise Disproportionierung einzutreten oder eine Substitutionsreaktion, denn die Zusammensetzung längere Zeit erhitzter oder mehrmals umsublimierter Präparate verändert sich, indem der Ammoniakgehalt niedriger wird. Die umstehende Tabelle zeigt eine Serie der bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Dampfdrucke des BF_3NH_3 .

Dampfdrucke des BF_3NH_3

t°	143	173	184	194	211	234	262	267	270	286
p mm Hg	8	18	26	32	49	84	151	180	195	274

Bei graphischer Darstellung in bekannter Weise (Abszisse $1/T$, Ordinate $\log p$) ergibt sich eine Gerade (vgl. Fig. Nr. 4), die Druckmessungen sind demnach einigermaßen genau. Beim Erhitzen von $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ mit Natriumfluorid zusammen findet eine ähnliche Austauschreaktion statt, wie die von G. BALZ und E. MAILÄNDER²⁾ am Nitrosylborfluorid beobachtete:



In einem Platintiegel, der sich in einer Glasapparatur befand, wurde etwas $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ mit überschüssigem NaF auf etwa 320° erhitzt. Das entweichende Ammoniak wurde durch einen CO_2 -freien

¹⁾ J. S. ANDERSON, Journ. chem. Soc. 129 (1930), 1635.

²⁾ G. BALZ u. E. MAILÄNDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 217 (1934), 161.

trockenen Luftstrom in die in einem Absorptionsgefäß befindliche Schwefelsäure übergetrieben und maßanalytisch ermittelt.

Einwaage: 0,1226 g eines Präparates mit 19,51% NH_3 entsprechen 0,0239 g NH_3 ; verbraucht: 13,5 cm³ n/10- H_2SO_4 = 0,0230 g NH_3 .

Im Rückstand ließ sich mittels K⁺ das gebildete BF_4^- nachweisen.

Anhangsweise sei hier erwähnt, daß bei der thermischen Zersetzung von $\text{Cu}(\text{Py})_4(\text{BF}_4)_2$ neben freiem Pyridin ein dem $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ ähnliches Kondensationsprodukt zu entstehen scheint. Bei langsamem Erhitzen des $\text{Cu}(\text{Py})_4(\text{BF}_4)_2$ färbte sich das Präparat tiefer blau, dann trat ein partielles Schmelzen ein, bei 270° begann Pyridin abzudestillieren unter gleichzeitiger Bildung eines Sublimats. Dabei trat eine merkwürdige, deutlich braune Farbe in der Gasphase auf, ähnlich wie bei NO_2 , ohne daß jedoch im Ausgangsmaterial NO_3^- nachzuweisen gewesen wäre. Die Ursache dieser Färbung konnte nicht festgestellt werden. Der dunkle Rückstand im Kölbchen wurde nicht näher untersucht, er schien aus Kupfer(1)-fluorid oder metallischem Kupfer zu bestehen. Das in der Vorlage des Vakuumzersetzungsgerätes angesammelte Sublimat wurde vom Pyridin getrennt und nochmals umsublimiert. Im Sublimat wurde das Pyridin durch Wasserdampfdestillation mit Natronlauge ausgetrieben und in n/2- H_2SO_4 aufgefangen. Die Rücktitration mit Natronlauge erfolgte unter Verwendung von Dimethylgelb-Methylenblau-Mischindikator. Das Resultat ist folgendes:

Einwaage: 0,0746 g; verbraucht: 4,6 cm³ n/2- H_2SO_4 ; entsprechen 50,0% Pyridin. (Berechnet: 54,07% für $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BF}_3$.)

Nachdem das eingehende Studium des thermischen Zerfalls von $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$ ergeben hatte, daß es ohne Zwischenstufen in nicht umkehrbarer Reaktion in NiF_2 , NH_3 und $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ zerfällt, war zu erwarten, daß die analog zusammengesetzten Salze des Co^{II} , Fe^{II} und Mn^{II} sich nicht anders verhalten werden. Dagegen war nicht vorauszusehen, wie der Zerfall beim $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{BF}_4$, $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$,

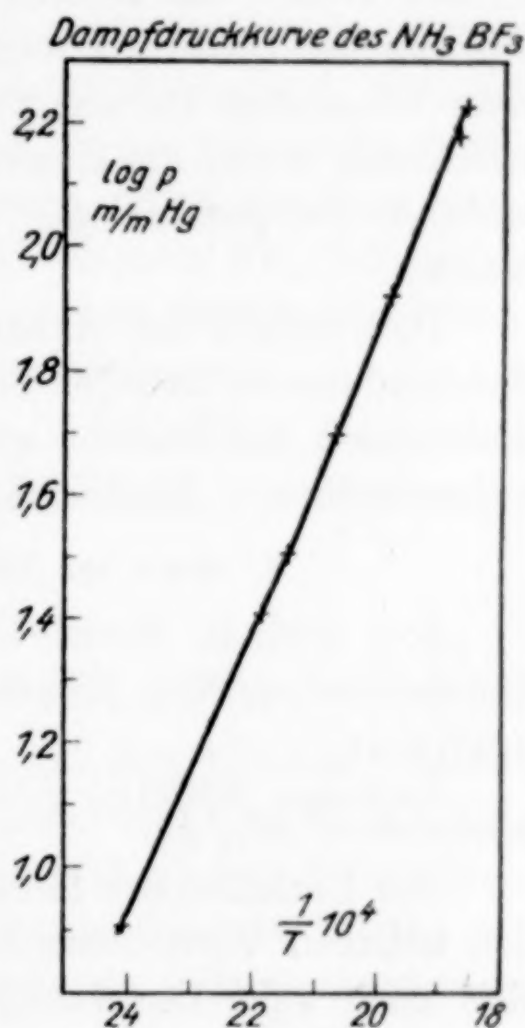


Fig. 4

$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{BF}_4)_2$, $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_3$ und dem $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_3$ verlaufen wird. Diese Salze wurden daher in bezug auf den Verlauf des thermischen Abbaus und die entstehenden Reaktionsprodukte untersucht. Die weiter unten beschriebenen Abbauten der verschiedenen Metallborfluoridammoniakate wurden, abgesehen von geringen Abänderungen, die gelegentlich aus technischen Gründen erforderlich waren, durchweg in der gleichen Art und Weise vorgenommen. Die Erwärmung der Präparate wurde mit Hilfe eines mit Paraffinöl gefüllten Jenaer Glaskolbens oder Stahlrohres vorgenommen, die Beheizung des Ölbad es erfolgte entweder mit Gas in Verbindung mit dem bekannten OSTWALD'schen Quecksilber-Temperaturregler oder elektrisch, wobei die Konstanthaltung der Temperatur mit dem bewährten Temperaturregler nach A. SIMON und O. FISCHER¹⁾ erzielt wurde.

Der Verlauf der Abbauten konnte mit Hilfe der HÜTTIG'schen Tensieudiometer in jeder Phase genau verfolgt werden, die Gewichtsänderungen des Reaktionsgefäßes und die von dem Absorptionsgefäß aufgenommenen Ammoniakmengen wurden durch Wägung ermittelt.

2. Abbau von Silberdiamminborfluorid $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{BF}_4$

Das nach E. WILKE-DÖRFURT und G. BALZ²⁾ aus AgBF_4 und konzentriertem NH_3 hergestellte $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{BF}_4$ wurde zur Kontrolle analysiert.

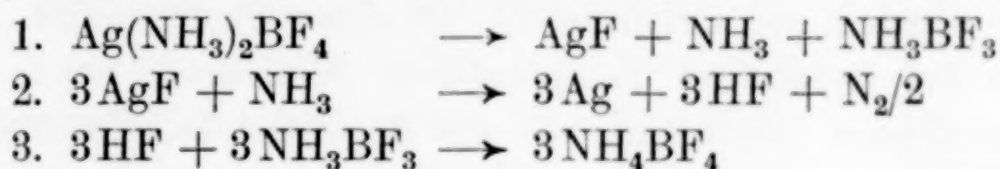
Einwaage: 0,3386 g; gefunden: 0,2114 g AgCl ; entsprechen 47,0% Ag , berechnet: 47,13% Ag .

Das Einfüllen der Substanz in das Reaktionsgefäß erfolgte unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln. Bei 100° trat auch nach längerer Zeit noch kein Zersetzungsdruck auf, bei 140—150° begann ein langsamer Druckanstieg, die Temperatur wurde auf 150° konstant gehalten. Der Druck stieg in 3 Tagen durchschnittlich um je 3 mm. Gleichzeitig waren oben an dem kalten Teil des Reaktionsgefäßes sehr schön ausgebildete (im Gegensatz zum Abbau vom Ni-Salz) farblose Kristallnadeln heraussublimiert, deren Menge mit der Zeit zunahm. Der Druckanstieg verlangsamte sich mit fortschreitendem Abbau immer mehr, zuletzt betrug er in 4 Tagen etwa 0,5 mm. Nun wurde nach insgesamt 30 Tagen mittels des Schwefelsäuregefäßes das im Gasraum ($p = 28$ mm Hg) vorhandene Ammoniak absorbiert. Wider Erwarten ließ sich jedoch ein Gasrest von 6 mm Hg nicht absorbieren, auch bei längerem Stehen nicht. Um den Abbau, der

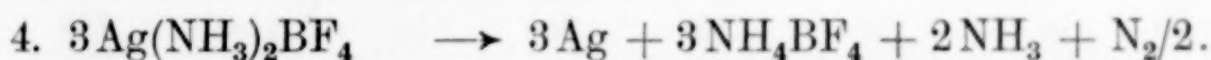
¹⁾ A. SIMON u. O. FISCHER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **162** (1927), 279.

²⁾ E. WILKE-DÖRFURT u. G. BALZ, l. c.

wegen des Auftretens eines Sublimates doch nicht reversibel verlief, nicht unnötig in die Länge zu ziehen, wurde nun allmählich die Temperatur im Verlauf von einigen Tagen auf etwa 340° gesteigert, bis der Druck nicht mehr zunahm. Das in Freiheit gesetzte Ammoniak ($p = 48$ mm) wurde wieder absorbiert, der unabsorbierbare Gasrest betrug jetzt 15 mm Hg. Im oberen Teil des Ableitungsrohres vom Reaktionsgefäß befand sich eine dicke Kruste von Sublimat, in der Reaktionsbirne ein graues, glänzendes Pulver, das aus dem Silbersalz entstanden war. Das Auftreten des unabsorbierbaren Gasrestes ist zu erklären durch die leichte Reduzierbarkeit des Silberions, ein Teil des Ammoniaks wird zu Stickstoff oxydiert, während das Silberfluorid, das aus dem $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{BF}_4$ durch thermische Dissoziation intermediär entsteht, zu metallischem Silber reduziert wird. Der dabei gebildete Fluorwasserstoff wird von dem $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ unter Bildung von BF_4NH_4 gebunden. Der thermische Zerfall des Silberdiamminborfluorids verläuft nach folgendem Schema:



bzw. Gleichung 1—3 zusammengefaßt:



Nach der Zerfallsgleichung bildet sich aus dem Silbersalz metallisches Silber, die Hälfte des Gesamtammoniaks bildet mit dem HBF_4 Ammoniumborfluorid, $1/3$ des Gesamtammoniaks wird gasförmig frei, während die $1/6$ des Gesamtammoniaks entsprechende Menge als elementarer Stickstoff frei wird. Die analytischen Belege entsprechen der aufgestellten Zerfallsgleichung:

Zum Abbau eingewogen: 0,3460 g $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{BF}_4$. Rückstandsgewicht: 0,1638 g (Ag), aus der Einwaage berechnet 0,1626 g Ag. Der Rückstand war unlöslich in HClO_4 (kein Ag'), löslich in HNO_3 , die Lösung ergab 0,2155 g AgCl, entsprechend 0,1622 g Ag. Das Sublimat wurde aus dem herausgeschnittenen Stück des Glasrohres mit verdünnter Schwefelsäure herausgelöst. Seine Menge (Differenzgewicht des Glasrohres mit und ohne Sublimat) betrug 0,1634 g. Der Ammoniakgehalt wurde maßanalytisch durch Destillation bestimmt, er betrug 0,0272 g, entspr. 16,7% NH_3 , ber. 16,24% für NH_4BF_4 (20,06% für $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$). Die im Sublimat bestimmte Ammoniakmenge von 0,0272 g stimmt mit der aus der Einwaage berechneten von 0,0257 g hinreichend überein. Die Menge des freien

Stickstoffs berechnet sich aus dem Volumen des unabsorbierten Gasrestes von etwa 300 cm³, 15 mm Hg, 20° zu 0,0069 g, aus dem in der Einwaage insgesamt vorhandenen NH₃ (0,0514 g) berechnen sich 0,0070 g N₂. Die Gewichtszunahme des Absorptionsgefäßes betrug 0,0180 g, während die nach der Zerfallsgleichung berechnete Menge ($\frac{1}{3}$ des Gesamt-NH₃) 0,0171 g beträgt. Die Übereinstimmung der analytischen Resultate mit den berechneten Werten beweist die Richtigkeit der Zerfallsgleichung.

3. Abbau von Cadmiumhexamminborfluorid Cd(NH₃)₆(BF₄)₂

Das zum Abbau verwendete Präparat wurde nach E. WILKE-DÖRFURT und G. BALZ¹⁾ aus Cadmiumborfluorid und Ammoniak hergestellt. Die zur Kontrolle seiner Zusammensetzung vorgenommene Analyse ergab folgendes Resultat:

Einwaage: 0,2434 g; gefunden: 0,1304 g CdSO₄; entsprechen 28,9% Cd (berechnet: 28,95% Cd).

Zunächst wurden zur Orientierung an einer Probe einige Ammoniakdrucke bei steigenden Temperaturen gemessen. Schon bei 55° trat ein meßbarer Druck auf, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

Ammoniak-tension von Cd(NH ₃) ₆ (BF ₄) ₂ bei t°						
t°	55	75	86	94	114	128
p mm Hg	3,5	9	16	32	70	92

Auch bei höheren Temperaturen und Ammoniakdrucken trat kein Sublimat auf, das Ammoniak wurde beim Abkühlen vollständig vom Bodenkörper wieder gebunden, die Reaktion war also vollständig umkehrbar. Es war deshalb zu erwarten, daß beim Abbau des Cadmiumsalzes sich Zwischenstufen fassen lassen werden. Nun wurde eine gewogene Menge in dem S. 228 (Fig. 1) angegebenen Reaktionsgefäß dem isothermen Abbau bei 100° (Siedeflüssigkeit: Wasser) unterworfen. Nach den früheren unangenehmen Erfahrungen mit dem Nickelsalz wurde diesmal besonders auf die Einstellung eines wirklich konstanten Druckes geachtet. Den Verlauf der ersten Druckeinstellung zeigt folgende Tabelle:

Ammoniakdruckeinstellung von Cd(NH ₃) ₆ (BF ₄) ₂ bei 100°								
Zeit in Stunden	1,5	3,5	5,5	16,5	22,5	27,5	40,5	47
p mm Hg	48	49	49	49,5	49,75	49,75	49,75	49,75

Nachdem der Druck innerhalb 24 Stunden konstant blieb, wurde das gebildete Ammoniak bei geschlossenem Reaktionsgefäß

¹⁾ E. WILKE-DÖRFURT u. G. BALZ, l. c.

absorbiert. Insgesamt wurden noch 3 weitere Druckeinstellungen vorgenommen, wobei stets auf genügende Konstanz der Drucke geachtet wurde. Nach der Absorption des bei der letzten Druckeinstellung gebildeten Ammoniaks trat bei 100°C auch nach mehreren Tagen kein meßbarer Druck mehr auf. Nun wurde der Abbau vorläufig unterbrochen und das Reaktions- und das Absorptionsgefäß gewogen. Die Ergebnisse dieses ersten isothermen Teils des Abbaus von $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$ sind nachstehend zusammengestellt:

Einwaage: 0,3083 g $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$. Gesamtmenge des abgegebenen NH_3 : volumetrisch 0,0272 g, Gewichtsabnahme des Reaktionsgefäßes 0,0270 g.

Das Abbaudiagramm zeigt Fig. 5.

Das zum Tetrammin abgebaute Cadmiumsalz wurde nun bei erhöhter Temperatur dem Abbau unterworfen. Bald trat wieder ein Anflug des bekannten Sublimats auf, der sich mit der Zeit wesentlich verstärkte. Es durften daher wohl nach den früheren Erfahrungen keine Gleichgewichtsdrucke mehr erwartet werden. Gemessen wurden folgende grobe Druckeinstellungen:

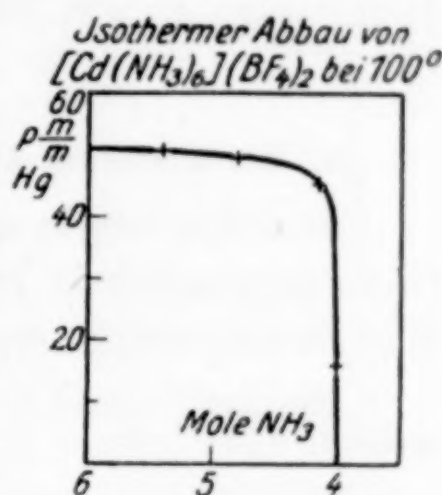


Fig. 5

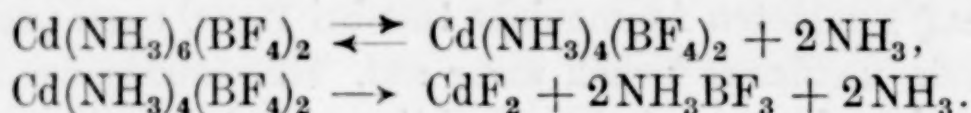
t°	180	190	212	220	250
p mm Hg	3	9	18	25	90

Das bei 270—300° in Freiheit gesetzte Ammoniak wurde wiederholt absorbiert und zuletzt, weil sich doch keine Gleichgewichtsdrucke einstellten, bei offenem NH_3 -Absorptionsgefäß das Präparat bis auf 360° erhitzt bei einer Gesamterhitzungsdauer von 39 Tagen. Die Gewichtszunahme des Absorptionsgefäßes und die Abnahme des Reaktionsgefäßes ergab eine Ammoniakmenge von 0,0272 g. Dies entspricht einer weiteren Ammoniakabgabe von 2 Molen. Das im Sublimat vorhandene Ammoniak wurde in der schon beim Abbau des Silbersalzes angegebenen Weise ermittelt. Verbraucht wurden 15,1 cm³ n/10- H_2SO_4 entsprechend 0,0272 g NH_3 . Die restlichen 2 Mole NH_3 befanden sich somit im Sublimat. Die Cadmiumbestimmung in dem im Reaktionsgefäß zurückgebliebenen Cadmiumfluorid ergab folgendes Resultat:

Einwaage: 0,0700 g; gefunden: 0,0968 g CdSO_4 ; entsprechen: 74,6% Cd (berechnet: 74,8% für CdF_2).

Damit ist der Verlauf des thermischen Zerfalls des $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$ vollständig erfaßt. Die ersten 2 Mole NH_3 werden unter Bildung

eines Tetrammins in reversibler Reaktion abgegeben, bei weiterem Abbau beginnt der irreversible Zerfall unter Bildung von CdF_2 , BF_3NH_3 und NH_3 nach folgenden Gleichungen:



Nach der NERNST'schen Näherungsformel

$$Q = 4,57 T (1,57 \log T + 3,3 - \log p)$$

berechnet sich die Teilbildungswärme des Hexamminecadmiumborfluorids aus dem Tetramminsalz und gasförmigen NH_3 bei der Abbautemperatur von 100° zu

$$Q = 16,7 \text{ kcal.}$$

4. Der thermische Abbau von Zinkhexamminborfluorid $\text{Zn}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$

Zunächst wurde nach E. WILKE-DÖRFURT und G. BALZ¹⁾ Zinktetramminborfluorid aus Zinkborfluorid und Ammoniak hergestellt. Die Elektroanalyse ergab folgendes Resultat:

Einwaage: 0,3364 g; gefunden: 0,0718 g Zn; entsprechend: 21,4% Zn; berechnet: 21,28% Zn.

Eine orientierende thermische Zersetzung zeigte, daß mit dem ersten Auftreten eines Ammoniakdruckes wieder eine Abscheidung des BF_3NH_3 -Sublimats verbunden war. Ferner konnte festgestellt werden, daß nur NH_3 frei wird, da sich das auftretende Gas quantitativ von H_2SO_4 absorbieren ließ.

Nach diesen Beobachtungen wurde versucht, durch Anlagerung von gasförmigem Ammoniak zu einem höheren Ammoniakat des Zinkborfluorids zu gelangen. In einem Reaktionsgefäß wurde eine gewogene Menge von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{BF}_4)_2$ unter Kühlung mit CO_2 -Alkohol-Kältemischung mit flüssigem NH_3 überschichtet, das einer an das Tensieudiometer angesetzten, mit $\text{Ag}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}$ gefüllten Vorratsbirne durch Erwärmen entnommen wurde. Nach etwa 2 Stunden wurde das überschüssige NH_3 wieder abgepumpt, wobei das Reaktionsgefäß in der Kältemischung belassen wurde. Dann wurde das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur gebracht und gewogen. Die Gewichtszunahme betrug 0,0919 g, dies entspricht bei einer Einwaage von 0,8280 g $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{BF}_4$ genau 2 Molen Ammoniak, das $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{BF}_4)_2$ hat demnach bei -78° 2 Mole Ammoniak unter Bildung eines dem betreffenden Cadmiumsalz entsprechenden Hexamminsalzes gebunden. Bei einer orientierenden NH_3 -Druckbestimmung wurde festgestellt,

¹⁾ E. WILKE-DÖRFURT u. G. BALZ, l. c.

daß das Zinkhexamminsalz Ammoniak in reversibler Reaktion abgibt, was nach der Synthese aus Tetrammin und Ammoniak erwartet werden konnte, und daß es bei 0° eine Tension von etwa 50 mm Hg besitzt. Das Präparat wurde nun bei 0° (Eis/H₂O im Dewargefäß) dem isothermen Abbau unterworfen. Der Verlauf des Abbaus geht aus dem Diagramm Fig. 6 hervor. Der Druck fiel im Verlauf des Abbaues nur wenig ab, die Druckkonstanz war innerhalb weniger Stunden erreicht. Gegen Ende des Abbaues wurde die Druckeinstellung während längerer Zeit geprüft. Die Gesamtdauer des Abbaues betrug 16 Tage. Nach Absorption des Ammoniaks und Entfernen des Eisbades trat bei Raumtemperatur auch nach tagelangem Stehen kein neuer Druck auf. Die Menge des abgegebenen Ammoniaks betrug: volumetrisch 0,0913 g, Gewichtsabnahme des Reaktionsgefäßes 0,0922 g, Gewichtszunahme des Absorptionsgefäßes 0,0932 g, sie entspricht innerhalb der Fehlergrenze 2 Molen NH₃. Das nunmehr durch Abbau aus dem Zn(NH₃)₆(BF₄)₂ erhaltene Präparat von Zn(NH₃)₄(BF₄)₂ wurde durch Erhitzen im Ölbad weiter abgebaut, den ungefähren Druckanstieg mit steigender Temperatur zeigt folgende Tabelle:

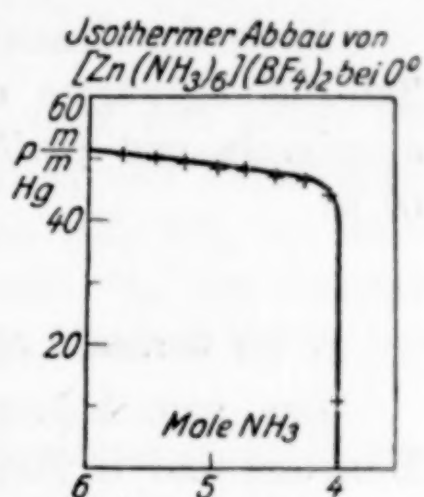


Fig. 6

t°	190	210	230	250
p mm Hg	1	3	6	74

Weil aus bekannten Gründen keine wahren Gleichgewichtsdrucke zu erwarten waren, wurde zur Abkürzung der Abbauzeitdauer auf 355° erhitzt. Der dabei nach 24 Stunden erreichte Gesamtdruck betrug 410 mm Hg entsprechend einer Ammoniakmenge von 0,0912 g (volumetrisch). Aus der Gewichtsabnahme des Reaktionsgefäßes bzw. Zunahme des Absorptionsgefäßes ergab sich eine Ammoniakmenge von 0,0928 g, entsprechend 2 Molen. Das im Sublimat gebundene Ammoniak wurde in dem herausgeschnittenen Glasteil in bekannter Weise maßanalytisch bestimmt mit folgendem Ergebnis:

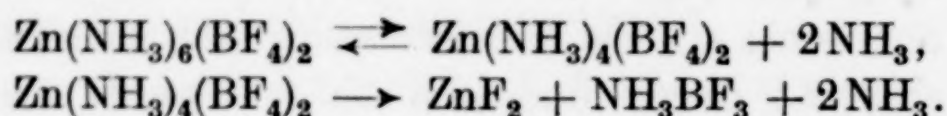
Verbraucht: 53,2 cm³ n/10-H₂SO₄; entsprechen: 0,0904 g NH₃.

Die restlichen 2 Mole NH₃ waren also in Form des Sublimats NH₃BF₃ gebunden.

In dem Rückstand, der aus ZnF₂ bestehen mußte, wurde das Zn elektrolytisch bestimmt, mit folgendem Resultat:

Einwaage: 0,0420 g; gefunden: 0,0260 g Zn; entsprechen: 62,0% Zn;
berechnet: 62,36% Zn.

Das aus $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{BF}_4)_2$ und NH_3 aufgebaute Hexamminzinkborfluorid zerfällt also genau wie das Cadmiumsalz zunächst in reversibler Reaktion in Tetramminsalz und Ammoniak, dann verläuft der Zerfall bei wesentlich höherer Temperatur irreversibel unter Bildung von ZnF_2 , BF_3NH_3 und NH_3 nach folgenden Gleichungen:



Nach der NERNST'schen Näherungsformel berechnet sich die Teil-Bildungswärme des Zinkhexamminborfluorids aus dem Tetramminsalz und gasförmigem NH_3 bei der Abbautemperatur von 0° zu

$$Q = 10,9 \text{ kcal.}$$

5. Der thermische Abbau von Cobaltihexamminborfluorid $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_3$

Das zum Abbau verwendete Präparat wurde nach E. WILKE-DÖRFURT und G. BALZ¹⁾ aus $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$ und HBF_4 hergestellt. Analyse:

Einwaage: 0,2484 g; gefunden: 0,0918 g CoSO_4 ; entsprechen: 14,1% Co, berechnet: 13,94%.

Nach den von W. BILTZ²⁾ beim Abbau der Kobaltiake gemachten Erfahrungen waren von vornherein keine echten Gleichgewichtsdrucke zu erwarten. Es wurden nur einige Drucke aufgenommen, die beim Erhitzen einer Probe im Tensieudiometer gemessen wurden; sie sind in nachstehender Tabelle verzeichnet:

NH ₃ -Tension von $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_3$						
t°	210	225	230	250	275	300
p mm Hg	1	9	14	20	32	144

Die Temperatur wurde nun auf 300° konstant gehalten, nach der Absorption des in Freiheit gesetzten Ammoniaks bei 144 mm blieb wie beim Silbersalz ein durch H_2SO_4 nicht absorbierbarer Gasrest von 8 mm. Der nach der letzten NH_3 -Absorption bei beendetem Abbau nicht absorbierte Gasrest betrug 15 mm (20°). Daß es sich um Stickstoff handelt, konnte qualitativ durch Bindung des Gases an mit Natrium aktivierte Calciumspäne und Identifizierung des aus dem Nitrid durch Hydrolyse gebildeten Ammoniaks nachgewiesen werden. Daß der elementare Stickstoff auftritt, ist auf die „Selbstreduktion“²⁾ der Kobaltisalzammoniakate zurückzuführen.

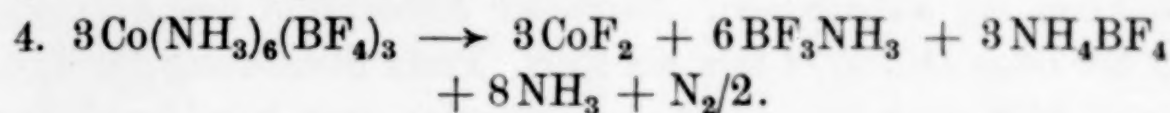
¹⁾ E. WILKE-DÖRFURT u. G. BALZ, l. c.

²⁾ W. BILTZ, l. c.

Wir können die Zerfallsgleichungen in mehrere Teilreaktionen zerlegen:

1. $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_3 \rightarrow \text{CoF}_3 + 3\text{BF}_3\text{NH}_3 + 3\text{NH}_3$
2. $3\text{CoF}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow 3\text{CoF}_2 + 3\text{HF} + \text{N}_2/2$
3. $3\text{HF} + 3\text{BF}_3\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{NH}_4\text{BF}_4$.

Die Gesamtreaktion spielt sich nach Zusammenfassung der Gleichungen 1—3 folgendermaßen ab:



Das beim Zerfall zunächst entstehende CoF_3 setzt sich sofort mit einem Teil des NH_3 um unter Bildung von CoF_2 und Fluorwasserstoff. Der Fluorwasserstoff lagert sich an das $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ an unter Bildung von NH_4BF_4 . Nach Gleichung 4 tritt $1/18$ des Gesamtammoniaks als Stickstoff auf, $1/3$ als BF_3NH_3 , $1/6$ als NH_4BF_4 und $4/9$ als gasförmiges NH_3 .

Das Sublimat sollte also die Hälfte des Gesamtammoniaks enthalten, obgleich es aus $2/3 \text{BF}_3\text{NH}_3$ und $1/3 \text{NH}_4\text{BF}_4$ bestand.

Die Analyse des im herausgeschnittenen Glasrohr befindlichen Sublimats ergab folgendes Resultat:

Verbraucht: $58,9 \text{ cm}^3 \text{ n}/10\text{-H}_2\text{SO}_4$; entsprechen: $0,1003 \text{ g NH}_3$.

Die aus der Einwaage von $0,8248 \text{ g Co}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_3$ berechnete Gesamtmenge Ammoniak beträgt $0,1995 \text{ g}$, die im Sublimat enthaltene Menge entspricht also innerhalb der Fehlergrenze der Hälfte des NH_3 , wie es die Zerfallsgleichung erfordert. Die Gewichtszunahme des Absorptionsgefäßes betrug $0,0910 \text{ g}$, sie entspricht $4/9$ des Gesamtammoniakgehaltes. Aus dem Gesamtvolumen des Tensieuometers von 345 cm^3 und dem Druck von 15 mm Hg (20°) berechnet sich die Menge des elementaren Stickstoffs zu $0,0091 \text{ g}$, während nach der Zerfallsgleichung (4) ($1/18$ des Gesamtammoniaks) $0,0090 \text{ g N}_2$ frei werden mußten.

6. Der thermische Zerfall des Chromihexamminborfluorids $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_3$

Das Chromihexamminborfluorid wurde nach E. WILKE-DÖRFURT und G. BALZ¹⁾ aus $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_3$ und HBF_4 hergestellt. Analyse:

Einwaage: $0,1486 \text{ g}$; verbraucht: $10,6 \text{ cm}^3 \text{ n}/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; entsprechen: $12,6\%$ Cr, berechnet: $12,54\%$ Cr.

Zuerst wurde, um den Verlauf der Zersetzung zu untersuchen, eine Probe langsam erhitzt. Bei ungefähr 160° begann langsam ein

¹⁾ E. WILKE-DÖRFURT u. G. BALZ, l. c.

Druckanstieg, und bald darauf trat ein schwacher Anflug von Sublimat BF_3NH_3 auf. Der Bodenkörper veränderte seine Farbe von gelb über rosa und rotbraun nach grün. Das freigewordene Gas ließ sich mit H_2SO_4 quantitativ absorbieren, es bestand demnach aus reinem Ammoniak. Nun wurde die Temperatur gesteigert, weil auch hier keine Gleichgewichtsdrucke zu erwarten waren.

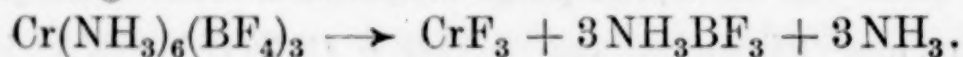
Bei einer Temperatur von 288° war nach 24 Stunden ein Druck von 133 mm Hg aufgetreten. Nach der Absorption des Ammoniaks betrug der neue Druck 14 mm bei 290° . Trotz Steigerung der Temperatur auf 340° nach der zweiten Absorption trat kein neuer Druck auf, der Abbau war somit beendet. Die Einwaage betrug: 0,4735 g. Die Ammoniakbestimmung im Sublimat ergab folgendes Resultat:

Verbraucht: $33,3 \text{ cm}^3$ n/10- H_2SO_4 ; entsprechen: $0,0567 \text{ NH}_3 = 2,94 \text{ Mol}$.

Im Absorptionsgefäß wurden $0,0580 \text{ NH}_3 = 2,99 \text{ Mol}$ aufgefangen. Das Gesamtammoniak (0,1166 g) wird zur einen Hälfte im Sublimat, zur anderen gasförmig frei. Die Analyse des aus Chromifluorid bestehenden Rückstandes ergab folgendes Resultat:

Einwaage: 0,0668 g; verbraucht: $18,2 \text{ cm}^3$ n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; entsprechen: $0,0316 \text{ g Cr} = 47,2\% \text{ Cr}$ (berechnet: $47,71\% \text{ Cr}$ für CrF_3).

Der thermische Zerfall des Chromihexamminborfluorids erfolgt somit nach folgender irreversibler Reaktion:



7. Dichten und Molekularvolumina

An den im Verlauf der Arbeit dargestellten Präparaten wurden die Dichten nach dem Hochvakuumverfahren¹⁾ unter Verwendung von reinstem Petroleum als Sperrflüssigkeit gemessen. Sämtliche Messungen wurden bei 25° ausgeführt, und zwar für jede Substanz an mindestens zwei verschiedenen Einwaagen, alle Präparate wurden vorher analysiert. In der Tabelle 1 sind die Dichten mehrerer Metallborfluorid-Ammoniakate zusammengestellt, sowie die daraus berechneten Molekularvolumina und die entsprechenden Volumina des Ammoniaks. Der Berechnung der Ammoniakvolumina wurden die Literaturwerte der Dichten der Metallfluoride zugrunde gelegt, für das Volumen des BF_3 das von L. LE BOUCHER, W. FISCHER und W. BILTZ²⁾ ermittelte Nullpunktsvolumen des BF_3 von $33,3 \text{ cm}^3$. Aus der Zusammenstellung ergibt sich, daß die Ammoniakvolumina in den „normalen“ Ammoniakaten sich innerhalb der zulässigen Ab-

¹⁾ W. BILTZ u. E. BIRK, Z. anorg. u. allg. Chem. **134** (1924), 131.

²⁾ L. LE BOUCHER, W. FISCHER u. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **207** (1932), 68.

weichungen dem Wert von 20 cm^3 zuordnen, während für die Luteosalze des Co und Cr ein kleinerer Wert von etwa 15 cm^3 gefunden wurde in Übereinstimmung mit W. BILTZ¹⁾.

Tabelle 1
Dichten der Metallborfluorid-Ammoniakate

Verbindung	D 25° $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Molvolumen in cm^3	NH_3 -Volumen in cm^3
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$	1,557	214,8	21,2
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$	1,752	221,6	22,1
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{BF}_4)_2$	1,825	168,3	20,2
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{BF}_4$	2,443	93,6	19,3
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2^{2)}$	1,544	217,0	21,5
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_3^{2)}$	1,971	214,0	14,1
$\text{Cr}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_3$	1,863	222,6	15,5
$\text{CuPy}_4(\text{BF}_4)_2$	1,552	358,8	—

Tabelle 2 enthält die Dichten der Hexaquo-Metallborfluoride, die nach E. WILKE-DÖRFURT und G. BALZ³⁾ dargestellt wurden. Da es sich um neu für die Messungen hergestellte Präparate handelt, sind die Analysenwerte beigelegt. Das Volumen des Hydratwassers ergab sich als Differenz der Molekularvolumina der Salze und der additiv aus MeF_2 und BF_3 berechneten Volumina der wasserfreien Metallfluoride. Wenn diese Werte auch mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind, so lassen sie sich doch dem von W. BILTZ⁴⁾ angegebenen Normalwert von $13,7 \text{ cm}^3$ zuordnen.

Tabelle 2
Dichten der Metallborfluoridhydrate

Verbindung	D 25° $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Molvolumen in cm^3	H_2O -Volumen in cm^3	Analyse	
				gef.	ber.
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{BF}_4)_2$	2,142	158,9	11,9	17,2%	17,23% Ni
$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{BF}_4)_2$	2,088	163,2	12,5	17,4%	17,38% Co
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{BF}_4)_2$	1,994	168,8	13,1	16,6%	16,37% Mn
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{BF}_4)_2$	2,120	163,7	12,6	18,8%	18,84% Zn
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{BF}_4)_2$	2,253	153,3	11,1	18,5%	18,44% Cu

An zwei durch thermischen Abbau gewonnenen Fluoriden wurden ebenfalls die Dichten gemessen, für NiF_2 (mit etwa NH_3 und BF_3) ergab sich ein Wert von $4,344 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, für CoF_2 (aus Luteosalz) $4,252 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, während W. BILTZ und E. RAHLFS⁵⁾ an einem durch

¹⁾ W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **164** (1927), 250.

²⁾ Festschrift zum 50. Geburtstag von W. BILTZ, Hannover 1927 (Manuskript), Messungen von G. BALZ.

³⁾ E. WILKE-DÖRFURT u. G. BALZ, l. c.

⁴⁾ W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **193** (1930), 330.

⁵⁾ W. BILTZ u. E. RAHLFS, l. c.

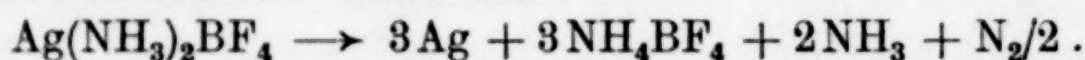
Glühen des Ammoniumdoppelfluorids hergestellten NiF_2 die Dichte von 4,600 und für CoF_2 4,460 ermittelten. Beide Präparate sind demnach zu weiträumig, was bei ihrer Darstellungsweise verständlich ist. Für das beim Abbau der Metallborfluorid-Ammoniakate entstehende Sublimat $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ ergab sich die Dichte von $1,831 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (25°), die Dichte von NH_4BF_4 wurde zu $1,854 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (25°) gefunden, die Differenz der Molekularvolumina von $\text{BF}_4\text{NH}_4 = 56,5 \text{ cm}^3$ und von $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3 = 46,3 \text{ cm}^3$ beträgt $10,2 \text{ cm}^3$ (HF-Volumen), während LE BOUCHER, W. FISCHER und W. BILTZ¹⁾ das Nullpunktsvolumen von HF zu $11,3 \text{ cm}^3$ bestimmten.

Zusammenfassung

Der thermische Zerfall der Metallborfluorid-Ammoniakate wurde eingehend untersucht. Dabei wurde festgestellt, das nur das $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$ und das ihm entsprechende neu hergestellte $\text{Zn}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$ reversibel Ammoniak unter Bildung der entsprechenden Tetramminsalze abzuspalten vermögen. Bei weiterem Abbau zerfallen diese Tetramminsalze ebenso wie $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$ in irreversibler Reaktion, wobei Metallfluorid, Ammoniak und ein als Sublimat auftretendes Kondensationsprodukt $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ entstehen. Der Zerfall erfolgt nach dem allgemeinen Schema:

$\text{Me}(\text{NH}_3)_x(\text{BF}_4)_2 \rightarrow \text{MeF}_2 + 2\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3 + (x - 2) \text{NH}_3$,
wobei für das Nickelsalz $x = 6$, für das Cadmium- und Zinksalz $x = 4$ zu setzen ist. Der Abbau des $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_3$ verläuft analog unter Bildung von CrF_3 . Das $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_3$ erleidet beim thermischen Zerfall eine teilweise „Selbstreduktion“, es entsteht dabei CoF_2 , die Reaktion verläuft folgendermaßen:

$3\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_3 \rightarrow 3\text{CoF}_2 + 6\text{BF}_3\text{NH}_3 + 3\text{BF}_4\text{NH}_4 + 8\text{NH}_3 + \text{N}_2/2$.
Beim Abbau des $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{BF}_4$ führt die „Selbstreduktion“ quantitativ zum metallischen Silber nach:



Im Gegensatz zu den übrigen Zerfallsreaktionen entsteht hierbei ausschließlich Ammoniumborfluorid als Sublimat. Der irreversible Zerfall beim thermischen Abbau der Metallborfluorid-Ammoniakate läßt sich dadurch erklären, daß die Gitterenergie der entsprechenden Metallfluoride zu groß ist, als daß die Metallborfluoride existenzfähig wären. An einer Reihe von Präparaten wurden die Dichten gemessen.

¹⁾ L. LE BOUCHER, W. FISCHER u. W. BILTZ, l. c.

Stuttgart, Laboratorium für anorganische Chemie und anorgan.-chem. Technologie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. November 1934.

Zur Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in Salzsäure durch β -Naphtochinolin

Von ERNST JENCKEL und ERWIN BRÄUCKER

Mit 9 Figuren im Text

I. Einleitung

Nach dem Walzen des Eisens muß man für viele Zwecke die oxydierte Walzhaut entfernen. Das geschieht durch Ätzen in Säure, der man gewisse organische Stoffe, sogenannte Sparbeizen, in geringer Konzentration zuzusetzen pflegt. Dieser Zusatz bewirkt eine starke Herabsetzung der Auflösungsgeschwindigkeit des Metalles, während das Oxyd mit unverminderter Geschwindigkeit gelöst wird. Von O. VOGEL¹⁾ ist dieser Vorgang zuerst technisch verwertet und dann von A. SIEVERTS und P. LUEG²⁾ eingehender untersucht worden. Seitdem sind weitere Arbeiten und eine große Zahl von Patenten bekannt geworden³⁾, die sich vornehmlich mit der gehemmten Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens beschäftigen. Weiterhin ist bekannt, daß die Überspannung des Wasserstoffs²⁾⁴⁾⁵⁾ in sparbeizehaltigen Lösungen heraufgesetzt erscheint, die Abscheidung des Wasserstoffs also erschwert ist. Die Wirkung der Sparbeize wird u. a. teils auf eine Adsorption am Metall, teils auf elektrochemische Vorgänge zurückgeführt, ohne daß es gelungen wäre, diese Anschauungen im einzelnen nachzuweisen. — SIEVERTS und LUEG haben die Hemmung der Auflösung mit einer Vergiftung verglichen und bezeichnen daher die Sparbeize als Gift. Dieser Ausdrucksweise schließen wir uns im folgenden an.

Um eine genauere Vorstellung von der Wirkungsweise der Sparbeizen zu erhalten, wurde, worüber im folgenden berichtet wird, an einem Metall, Aluminium, und mit einem chemisch definierten Gift, β -Naphtochinolin, bei verschiedenen Konzentrationen des Giftes die

¹⁾ O. VOGEL, Deutsches Reichs-Patent Nr. 309264.

²⁾ A. SIEVERTS u. P. LUEG, Z. anorg. u. allg. Chem. 126 (1923), 193.

³⁾ Zusammenstellung bei H. PIRAK u. W. WENZEL, Korr. u. Metallsch. 10 (1934), 29.

⁴⁾ E. L. CHAPPELL, B. E. ROETHELI u. B. Y. MC CARTHY, Ind. engin. Chem. 20 (1928), 582.

⁵⁾ J. C. WARNER, Trans. Amer. elektrochem. Soc. 55 (1929).

Auflösungsgeschwindigkeit in 3—6 n-Salzsäure bei 0°, 25° und 50° bestimmt. Ferner wurden die Stromspannungskurven, das Potential des Metalles und die Oberflächenspannung der Lösungen ermittelt. Dabei ergab sich folgendes:

Die Auflösungsgeschwindigkeit fällt mit wachsender Giftkonzentration zunächst schnell, dann langsamer; bei gleicher Giftkonzentration fällt sie mit steigender Temperatur weniger stark und mit steigender HCl-Konzentration bei sonst gleichen Bedingungen etwas stärker ab. In ähnlicher Weise sinkt die sich nach einiger Zeit einstellende konstante Stromstärke bei der kathodischen Polarisierung des Aluminiums mit wachsender Giftkonzentration.

Diese Beobachtung kann man auf die Bildung von Schutzschichten zurückführen, die sich aus dem Gift durch die Elektrolyse an der Kathode bilden. Analog läßt sich auch die Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit verstehen. Wenn nämlich die Metalle sich in Säuren nur in dem Maße auflösen, wie Lokalströme fließen, so müssen sich ebenfalls Schutzschichten bilden, die die Lokalströme und damit die Auflösungsgeschwindigkeit herabsetzen. Dabei wollen wir im einzelnen nicht untersuchen, ob die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle ein chemischer oder ein elektrochemischer Vorgang sei, sondern wir schließen uns hier der letzteren Auffassung (der Lokalelementtheorie) an.

Das Potential und die Oberflächenspannung werden durch das Gift nur so wenig geändert, daß mit der geringen Änderung dieser Faktoren die starke Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit nicht erklärt werden kann.

Schließlich ließ sich zeigen, daß die Abscheidung des Kupfers auf Aluminium bei Gegenwart von Gift in glatter, festhaftender Form erfolgt, während ohne Giftzusatz das Kupfer schwammig abgeschieden wird.

II. Die Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in 3—6 n-HCl bei 0°, 25° und 50° bei Zusatz von β -Naphthochinolin

a) Ergebnisse: Die Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums wurde durch Messung des pro Minute entwickelten Wasserstoffs bestimmt. Mit der Zeit ändert sich die Auflösungsgeschwindigkeit dv/dz in eigentümlicher Weise, derart, daß sie zunächst zu einem Maximum ansteigt, um dann auf einen längere Zeit konstanten etwas niedrigeren Wert zu sinken.

In Fig. 1 ist dv/dz in 3 n-HCl bei 25° in giftfreier und in einigen vergifteten Säuren gegen die Gesamtmenge des entwickelten Wasserstoffs v aufgetragen. Im großen und ganzen werden die Kurven für

vergiftete Säuren in ihrem ganzen Bereich gegenüber der unvergifteten Säure auf den gleichen Bruchteil herabgesetzt; dennoch streut dieser Bruchteil in der Induktionsperiode viel stärker wie im mittleren konstanten Kurventeil. Deshalb werden im folgenden immer nur die Auflösungsgeschwindigkeiten im mittleren konstanten Teil miteinander verglichen. Auch in diesem Teil der Kurven beobachtet man noch kleine Schwankungen¹⁾, zumal in giftfreier Lösung, und nur noch sehr geringe in stärker vergifteter Lösung. Über diese

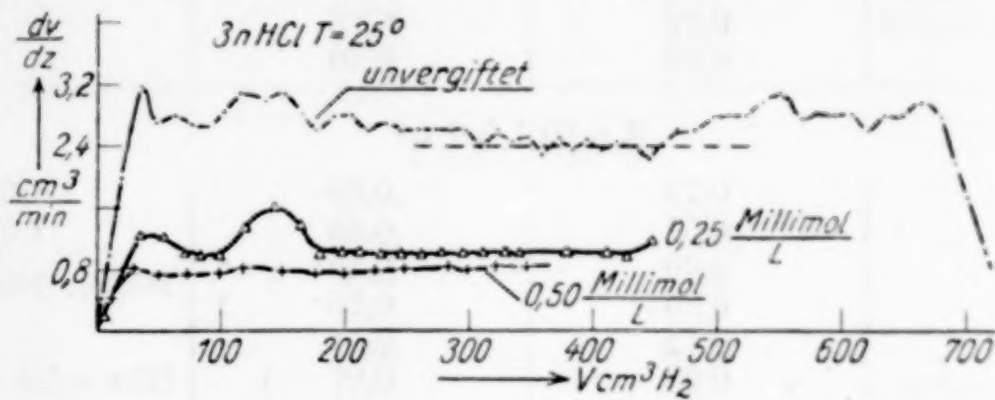


Fig. 1. Die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Menge

Schwankungen wurde gemittelt (unter Ausschluß der Induktionsperiode). — Übrigens zeigt das Wiederaanwachsen von dv/dz bei fast vollständiger Auflösung des nur einseitig angeätzten Bleches, daß das Maximum zu Anfang und zu Ende irgendwie mit dem Aluminium selbst, vielleicht mit seiner Struktur in der Nähe der Oberflächen und jedenfalls nicht mit dem Auflösungsvorgang und der Ausbildung der Induktionsperiode zusammenhängt.

In dieser Weise wurde dv/dz in 3 — 6 n-HCl bei 0°, 25° und 50° und unter Zusatz des Giftes β -Naphtochinolin $C_{13}H_9N$ in Konzentrationen bis zu 2,00 Millimol/Liter bestimmt. Die Ergebnisse in $cm^3/min \cdot 2\ cm^2$ (umgerechnet auf 0° und 760 mm Hg) gibt Tabelle 1 wieder.

Tabelle 1

Giftkonzentration c Milli-Mol/L	$d\ v/d\ z$ $cm^3/min \cdot 2\ cm^2$	$\frac{d\ v/d\ z}{(d\ v/d\ z)_0}$	$(d\ v/d\ z)_0$
3 n-HCl bei 25°			
0,01	1,92	0,80	2,40 2,58 2,29 2,53 2,46 Mittel: 2,40
0,03	1,64	0,68	
0,05	1,52	0,63	
0,10	1,36	0,57	
0,15	1,32	0,55	
0,25	1,09	0,46	
0,35	0,98	0,41	
0,50	0,80	0,33	

¹⁾ Vgl. hierzu M. WERNER, Z. anorg. u. allg. Chem. 154 (1926), 289.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Giftkonzentration c Milli-Mol/L	$d v/d z$ $\text{cm}^3/\text{min} \cdot 2 \text{ cm}^2$	$\frac{d v/d z}{(d v/d z)_0}$	$(d v/d z)_0$
0,60	0,75	0,31	
0,70	0,70	0,29	
0,80	0,64	0,27	
0,90	0,60	0,25	
1,00	0,41	0,17	
1,10	0,47	0,20	
1,40	0,40	0,17	
1,50	0,37	0,15	
2,00	0,25	0,10	
3 n-HCl bei 0°			
0,01	0,72	0,69	1,03
0,08	0,61	0,58	1,07
0,30	0,30	0,29	
0,50	0,26	0,25	Mittel: 1,05
0,80	0,15	0,14	
1,10	0,07	0,07	Hier setzt eine Aus- scheidung von Gift- chlorhydrat ein
1,50	0,19	0,18	
2,00	0,14	0,13	
3 n-HCl bei 50°			
0,02	3,47	0,82	4,14
0,08	2,82	0,67	4,39
0,30	2,38	0,56	4,10
0,50	1,69	0,40	
0,80	1,34	0,32	Mittel: 4,21
1,10	1,22	0,29	
1,50	0,95	0,23	seitlich etwas angefressen
2,00	0,93	0,22	
4 n-HCl bei 25°			
0,01	3,36	0,67	
0,08	2,52	0,50	5,28
0,15	2,36	0,47	4,89
0,30	1,91	0,38	4,86
0,65	1,31	0,26	5,06
1,00	1,11	0,22	
1,50	0,71	0,14	Mittel: 5,02
2,00	0,50	0,10	
5 n-HCl bei 25°			
0,01	7,55	0,75	
0,08	5,19	0,52	11,16
0,15	3,94	0,39	9,68
0,30	3,36	0,34	9,38
0,65	2,89	0,29	9,61
1,00	2,25	0,23	9,78
1,25	1,72	0,17	10,76
1,50	1,65	0,16	10,06
1,75	1,37	0,14	
2,00	1,00	0,10	Mittel: 10,06
2,50	0,71	0,07	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Giftkonzentration c Milli-Mol/L	dv/dz $\text{cm}^3/\text{min} \cdot 2 \text{ cm}^2$	dv/dz $(dv/dz)_0$	$(dv/dz)_0$
6 n-HCl bei 25° ¹⁾			
0,01	18,50	0,76	
0,08	12,60	0,52	
0,20	9,12	0,38	22,90
0,50	5,40	0,22	25,80
0,80	4,58	0,19	23,34
1,10	3,92	0,16	25,12
1,40	3,08	0,13	Mittel: 24,24
1,70	2,88	0,12	
2,60	2,28	0,09	
6 n-HCl bei 0°			
0,01	4,00	0,68	
0,08	2,78	0,47	5,64
0,20	1,81	0,30	5,92
0,50	1,06	0,18	6,00
0,80	0,50	0,08	5,92
1,10	0,45	0,08	Mittel: 5,88
1,70	0,26	0,04	
6 n-HCl bei 50° ¹⁾			
0,03	29,86	0,77	
0,08	22,10	0,57	
0,30	16,20	0,42	41,40
0,50	14,64	0,38	38,20
0,80	12,10	0,31	36,60
1,10	8,06	0,21	38,14
1,50	7,64	0,20	Mittel: 38,90
2,00	6,50	0,17	

Die Geschwindigkeit in giftfreier Säure $(dv/dz)_0$ wurde immer als Mittelwert mit einem mittleren Fehler von $\pm 3-5\%$ aus mindestens drei Einzelwerten bestimmt. In vergifteter Säure begnügten wir uns der Zeitersparnis wegen mit nur einer Messung. In 3 n-Salzsäure bei 25° wurde die Wirkung des Giftes für besonders viele Giftkonzentrationen bestimmt. Die Meßpunkte lassen sich zwanglos durch einen glatten Kurvenzug verbinden.

Die Fig. 2 läßt den Einfluß der Salzsäurekonzentration auf die Wirksamkeit des Giftes erkennen. Der besseren Übersicht halber sind hier statt der beobachteten Werte für dv/dz das Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeiten in gifthaltiger und giftfreier Säure $(dv/dz)/(dv/dz)_0$ gegen die Giftkonzentration aufgetragen. Es ist also für jede Salzsäurekonzentration die Auflösungsgeschwindigkeit in giftfreier Säure gleich 1 gesetzt worden. Mit steigender HCl-Konzentration wird das Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeiten zu

¹⁾ Bestimmt an einem Blech von 1 cm² Fläche.

niedrigeren Werten verschoben, die Wirksamkeit des Giftes nimmt also zu.

Den Einfluß der Temperatur entnimmt man aus Fig. 3 und 4, welche die der Fig. 2 entsprechenden Kurven bei 0°, 25° und 50° für 3 n- und 6 n-HCl enthalten. Bei 50° ist das Gift weniger wirksam als bei 25° und bei letzterer Temperatur wieder weniger als bei 0° (vgl. hierzu Tabelle 1). Allerdings konnte die Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit in 3 n-HCl bei 0° nur bis etwa 1,0 Millimol/Liter

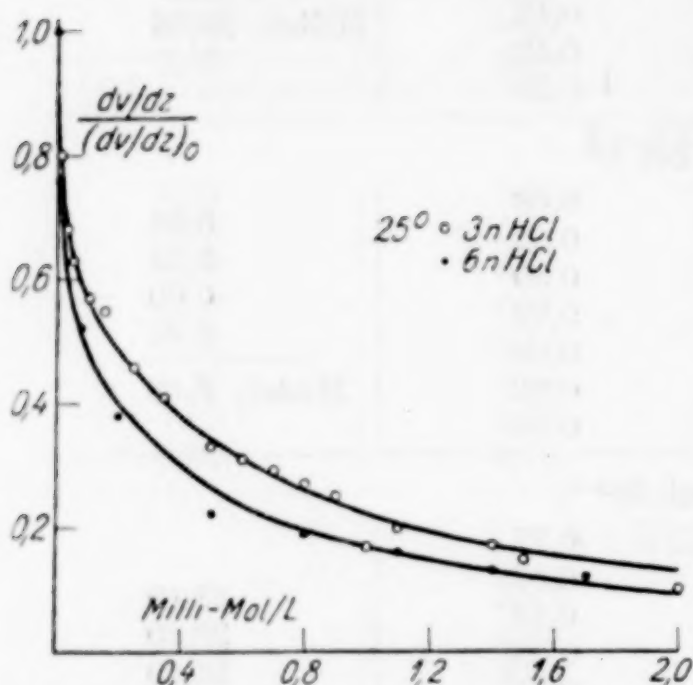


Fig. 2. Die Abnahme der Auflösungsgeschwindigkeit mit der Giftkonzentration in 3 und 6 n-HCl

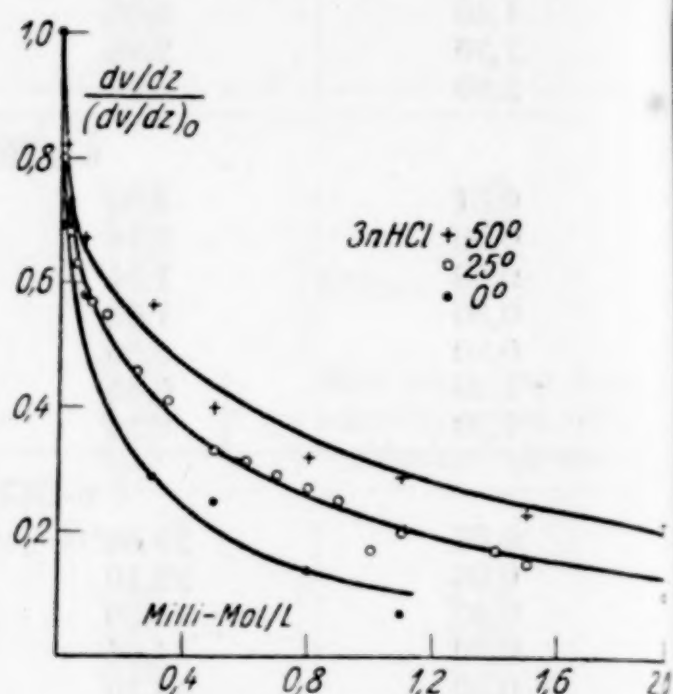


Fig. 3. Die Abnahme der Auflösungsgeschwindigkeit mit der Giftkonzentration bei 0°, 25° und 50° in 3 n-HCl

verfolgt werden, denn aus Lösungen höherer Giftkonzentration scheidet sich allmählich festes β -Naphtochinolinchlorhydrat ab, was Störungen bei der Messung zur Folge hat.

Die Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit in vergifteter Säure bezogen auf die in unvergifteter Säure läßt sich gut durch die Formel

$$\frac{dv/dz}{(dv/dz)_0} = \frac{1}{1 + a[c + \zeta(1 - e^{-ac})]}$$

darstellen, die weiter unten abgeleitet wird. In den Fig. 2, 3 und 4 sind die ausgezogenen Kurven nach dieser Gleichung berechnet und unsere Meßwerte durch die Punkte eingezeichnet¹⁾. Nur für die Meßpunkte in 5 n-HCl zeigten sich größere Abweichungen. In Tabelle 2

¹⁾ Die Versuche in 4 n-HCl sind in Fig. 2 der Deutlichkeit halber nicht eingetragen; sie lassen sich jedoch gut mit den in Tabelle 2 verzeichneten Konstanten wiedergeben, passen also zu den Versuchen in 3 und 6 n-Säure.

sind die benutzten Werte für ζ und a zusammengestellt; ζ ist nur von der Temperatur, a außerdem von der HCl-Konzentration abhängig, α beträgt stets 46.

Tabelle 2

c_{HCl} Äquivalent/L	Temperatur in °C	a	ζ
3	0	7,05	0,06
3	25	3,07	0,14
3	50	1,75	0,24 ₆
4	25	3,54	0,14
6	0	10,2	0,06
6	25	4,35	0,14
6	50	2,50	0,24 ₆

Nach der Auflösung des Aluminiums in stark vergifteter Säure fand sich häufig in den Auflösungsgefäßen am Boden liegend ein schwarzer, pulveriger Rückstand, der noch langsam Wasserstoff entwickelte. Durch qualitative Analyse konnte festgestellt werden, daß er aus Silicium und Eisen bestand. Diese edleren Beimengungen des Aluminiums sind also, im Einklang mit der weiter unten entwickelten Anschauung, ganz besonders durch das Gift vor der Auflösung geschützt worden.

In gifthaltiger Säure wird der Wasserstoff in sichtlich kleineren Blasen entwickelt als in giftfreier Säure.

M. CENTNERSZWER¹⁾ gibt für die Änderung der Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in giftfreier Salzsäure mit der Konzentration letzterer die folgende empirische Formel an:

$$\frac{dv}{dz} = K \cdot F \cdot C_{\text{HCl}}^3.$$

Die von uns gefundenen Werte erfüllen diese Gleichung ebenfalls leidlich, wie man aus der folgenden Tabelle entnehmen kann.

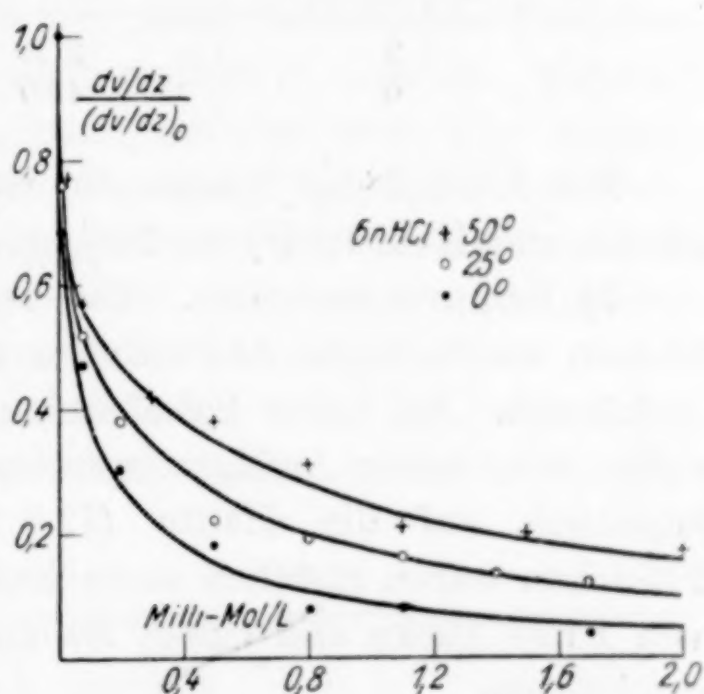


Fig. 4. Die Abnahme der Auflösungsgeschwindigkeit mit der Giftkonzentration bei 0°, 25° und 50° in 6 n-HCl

¹⁾ M. CENTNERSZWER, Z. Elektrochem. 37 (1931), 598.

Tabelle 3

c_{HCl} Äquivalent/L	K		
	0°	25°	50°
3	0,020	0,044	0,078
4	—	0,039	—
5	—	0,040	—
6	0,014	0,056	0,090

Den Temperaturquotienten ersieht man aus folgender Zusammenstellung.

Tabelle 4

c_{HCl} Äquivalent/L	$\frac{(dv/dz)_{25^\circ}}{(dv/dz)_{0^\circ}}$	$\frac{(dv/dz)_{50^\circ}}{(dv/dz)_{25^\circ}}$
3	2,29	1,75
6	4,07	1,60

Der Einfluß der Temperatur ist geringer als der von CENTNERSZWER und ZABLOCKI¹⁾ an 99%₀igem Al mitgeteilte.

b) Experimentelles. Die Versuche wurden durchgeführt an kleinen rechteckigen Al-Plättchen mit den Maßen $25 \times 8 \times 1$ mm $\pm 0,1$ mm. Bei hoher Salzsäurekonzentration und höherer Temperatur, also hoher Auflösungsgeschwindigkeit, wurde die Probe gelegentlich auf die Hälfte ($12,5 \times 8 \times 1$ mm) verkleinert. Die Plättchen waren sämtlich aus einem größeren hart gewalzten Blech von 1 mm Dicke und einem Reinheitsgrad von 99,5—99,8%₀²⁾ ausgeschnitten.

Die Auflösung des Aluminiums erfolgte in zylindrischen Glasgefäßen von 150 cm³ Inhalt und 4,3 cm Durchmesser. Die Al-Proben wurden hierzu auf ein etwas größeres Glasplättchen gekittet, um nur die eine freie Fläche von 2 cm² (bzw. 1 cm²) dem Angriff der Säure auszusetzen. Dieses Plättchen wurde dann seinerseits an einem Glasstab angeklebt, der an den das Auflösungsgefäß verschließenden Glasschliff angeschmolzen war. Das Al-Blech konnte so immer wieder in genau dieselbe Lage gebracht werden und befand sich senkrecht hängend in der Mitte des eingefüllten Säurevolumens. Um den Angriff von den Kanten des Al-Blechtes her zu verhindern, mußten diese sorgfältig mit einem Kitt verdeckt werden. So wurde tatsächlich der Kantenangriff meistens ganz vermieden, wenn ausnahmsweise doch das Al-Blech von der Kante her angefressen war, so

¹⁾ M. CENTNERSZWER u. W. ZABLOCKI, Z. phys. Chem. 122 (1926), 472.

²⁾ Nach Angabe der Lieferfirma Dr. Lauber, Neher & Co., Singen.

beobachtete man ein geringes Steigen der Auflösungsgeschwindigkeit; diese erhöhten Werte wurden dann verworfen. Kantenanfressungen wurden am ersten noch bei den langdauernden Versuchen mit hoher Giftkonzentration beobachtet. Bei 0° und 25° verwandten wir als Kittmittel Bienenwachs; bei 50° wurde dieses schon weich und nach Versuchen mit Pizein, Kolophonium und Siegelack bewährte sich Schellack. Die eben beschriebene Anordnung wurde gewählt, weil die Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in nicht gerührter Säure sich als sehr stark abhängig von der geometrischen Lage des Al-Plättchens in der Säure erwies. In Vorversuchen, die mit einem Al-Blech anderer Herkunft als dem hier sonst verwandten, angestellt waren, zeigte sich, daß nur die senkrecht hängenden, in der Mitte der Säure befindlichen Plättchen eine reproduzierbare Auflösungsgeschwindigkeit ergaben, während Plättchen, die am Boden des Auflösungsgefäßes mehr oder weniger schräg liegend sich befanden, sich durchweg langsamer auflösten. Beispielsweise betrug die Auflösungsgeschwindigkeit im ersteren Falle $6,31 \text{ cm}^3/\text{min} \cdot 2 \text{ cm}^2$ in 1,1 n-HCl bei 25°, während wir im zweiten Falle ganz abweichend $5,18 \text{ cm}^3/\text{min} \cdot 2 \text{ cm}^2$ erhielten.

Durch Rühren wird, wenn das Al senkrecht hängt, keine merkliche Erhöhung der Auflösungsgeschwindigkeit bewirkt, wie Tabelle 5 zeigt.

Tabelle 5

$\frac{dv}{dz}_0$ $\text{cm}^3/\text{min} \cdot 2 \text{ cm}^2$	Umdrehungen Minute	$(\frac{dv}{dz})_0$ $\text{cm}^3/\text{min} \cdot 2 \text{ cm}^2$	Umdrehungen Minute
2,58	0	2,67	190
2,47	180	2,53	0
2,56	0	2,41	255

Auch CENTNERSZWER¹⁾ konnte keinen Einfluß des Rührens feststellen. Dagegen steigt die Auflösungsgeschwindigkeit der am Boden liegenden Plättchen durch Rühren auf etwa den Wert, der den hängenden Plättchen entspricht. Zu diesen Versuchen wurde ein Rührer mit Quecksilberdichtung in das Auflösungsgefäß eingesetzt. Das Al-Plättchen wurde dann an dem Flügel des Rührers, dessen Durchmesser etwa 1,8 cm betrug, befestigt.

Das Auflösungsgefäß wurde in einen Thermostaten eingehängt, der mit Wasser gefüllt war und durch Kohlenfadenlampen elektrisch geheizt wurde. Ein Rührer sorgte für guten Temperatúrausgleich

¹⁾ M. CENTNERSZWER u. W. ZABLOCKI, l. c., S. 471.

und ein Thermoregulator mit Toluol und Quecksilberfüllung und Platinkontakten regulierte über ein Relais den Heizstrom. Der Thermostat schwankte nur um $\pm 0,4^{\circ}$. Für die Versuche bei 0° wurde ein gut gerührtes Eis-Wassergemisch benutzt.

Zum Auffangen des entwickelten Wasserstoffs dienten zwei Gasbüretten von je 50 cm^3 Inhalt mit $0,1 \text{ cm}^3$ Teilung, gefüllt mit destilliertem Wasser. Die beiden Büretten waren oben über einen Dreiweghahn miteinander verbunden, dessen dritte Öffnung sich mit Kugelschliff an das Auflösungsgefäß anschließen ließ. Der Dreiweghahn ermöglichte durch entsprechende Stellung den Wasserstoff in die eine oder andere Bürette zu leiten. War eine Bürette mit Wasserstoff gefüllt, so konnte man auf die andere umstellen und die gefüllte durch Heben ihres Niveaugefäßes und Öffnen eines besonderen Entleerungshahnes entleeren. Das Umstellen und Bereitmachen zur weiteren Messung war in kürzester Zeit möglich, was zur Bestimmung großer Auflösungsgeschwindigkeiten nötig ist. Durch passendes Senken des Niveaugefäßes wurde immer für einen Unterdruck von 1—2 cm Wassersäule gesorgt. — Die Glasverbindungen waren möglichst verschmolzen, sonst durch Schliff hergestellt, Gummiverbindungen haben wir ganz vermieden.

Die durch tiefe Temperatur und höhere Giftkonzentrationen bedingte langsame H_2 -Entwicklung — in solchen Fällen dauerte es bis zu 9 Stunden, ehe die Induktionsperiode überschritten war — erforderte einen besonderen Gasometer, der ohne Wartung zum Auffangen und Messen des Wasserstoffs dienen konnte. Eine Schüttelmensur von 250 cm^3 hing mit der Öffnung nach unten in einem Standzylinder an einem Faden, der über eine Rolle geführt war und an seinem anderen Ende ein Gegengewicht trug. Die Gaszufuhr erfolgte durch ein mehrfach gebogenes Rohr, das am Boden des Standzylinders befestigt war und bis zu seiner vollen Höhe aufstieg. Dieser Gasometer, mit Wasser als Sperrflüssigkeit, war an Stelle der einen der beiden Büretten in der oben beschriebenen Anordnung eingesetzt. Bei sehr langdauernden Versuchen diente der Gasometer zur Messung während des ganzen Versuches, bei anderen, die etwas schnellere Wasserstoffentwicklung zeigten, wurde der Gasometer nur zum Auffangen des während der Induktionsperiode entwickelten Wasserstoffs benutzt und dann wurde mit der Bürette gemessen. Der Gasometer war so austariert, daß wieder 1—2 cm Wassersäule Unterdruck vorhanden war.

Die Messungen nahmen nun folgenden Verlauf: Die Säure wurde in stets gleicher Menge, nämlich 75 cm^3 , etwa eine halbe Stunde vor Beginn in das Auflösungsgefäß gebracht, um Thermostatentemperatur annehmen zu können. In einem bestimmten Zeitpunkt wurde dann das Al-Plättchen eingebracht und je nach der Stärke der H_2 -Entwicklung in passenden Zeitabständen an der Bürette abgelesen. Der Versuch wurde abgebrochen, wenn aus dem mittleren konstanten Stück der Kurve (vgl. Fig. 1) hinreichend viele Messungen vorlagen, in giftfreier Säure nach Entwicklung von insgesamt 450 cm^3 Wasserstoff, in stark gifthaltiger Säure nach Entwicklung von weniger Wasserstoff bis hinab zu etwa 250 cm^3 .

Die Normalität der verwandten Salzsäure wich um höchstens $2,0\%$ von den angegebenen Werten ab. Salzsäure mit der gewünschten Giftkonzentration wurde durch Vermengen giftfreier Salzsäure mit einer Salzsäure von hoher bekannter Giftkonzentration in berechnetem Verhältnis hergestellt.

Das β -Naphtochinolin wurde aus β -Naphtylamin gewonnen¹⁾. Der Schmelzpunkt unseres Produktes lag ungefähr 4° unter dem angegebenen von $93,5^\circ$. Die kristalline Substanz oxydiert leicht an der Luft und wird bräunlich. In Alkohol und Äther ist sie sehr gut löslich, in Wasser kaum. Die wäßrige Lösung zeigt deutliche Fluorescenz. Salzsäure löst unter Bildung eines Chlorhydrates.

III. Die kathodische Polarisation und die „Überspannung“ des Wasserstoffs an Aluminium in β -naphtochinolinhaltiger Salzsäure

Wie verschiedene Forscher gezeigt haben²⁾, bewirken dieselben Stoffe, die die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle in Säuren herabsetzen, eine Erhöhung der Überspannung, ohne daß jedoch ein quantitativer Zusammenhang zwischen den beiden Vorgängen gefunden wäre. Wir haben deshalb versucht, den Einfluß des β -Naphtochinolins auf die Überspannung des Wasserstoffs an Aluminium möglichst genau festzustellen. Dabei ergab sich, daß die Bestimmung der Überspannung in der üblichen Weise durch die Aufnahme einer Stromspannungskurve in gifthaltiger Lösung zu schwer reproduzierbaren Kurven führte, weil bei gleicher Spannung die Stromstärke über etwa 30 Minuten sehr stark abnimmt. Um von der Zeit unabhängige Ergebnisse zu erhalten, muß man daher den Strom bei konstanter Spannung verfolgen.

¹⁾ A. KNUEPPEL, Ber. 29 (1896), 708.

²⁾ A. SIEVERTS u. P. LUEG, l. c.; E. L. CHAPPELL, B. E. ROETHELI u. B. Y. MC CARTHY, l. c.; J. C. WARNER, l. c.

a) Ergebnisse. Polarisiert man eine Aluminiumelektrode kathodisch mit konstanter Klemmenspannung, so beobachtet man in giftfreier Salzsäure einen Strom von konstanter Stärke i_0 , in gifthaltiger Säure dagegen beobachtet man, daß im Laufe von 10–30 Minuten die Stromstärke zunächst rasch, dann langsamer abfällt, um schließlich einen konstanten Grenzwert i_∞ zu erreichen. Der Grenzwert liegt um so tiefer, je höher die Giftkonzentration der Säure ist. In Fig. 5 sind einige solcher Kurven für 1,3 Volt Klemmenspannung

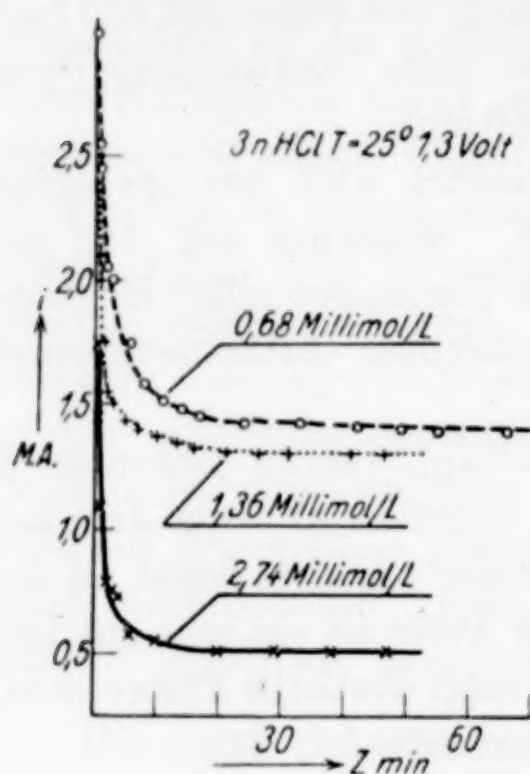


Fig. 5. Die Abnahme des polarisierenden Stroms mit der Zeit

dargestellt, weitere Bestimmungen sind für 0,9 und 2,2 Volt gemacht (Tabelle 6). In Fig. 6 ist die Änderung des Grenzwertes des Stromes bei 1,3 Volt Klemmenspannung ausgedrückt durch das Verhältnis i_∞/i_0 , dargestellt

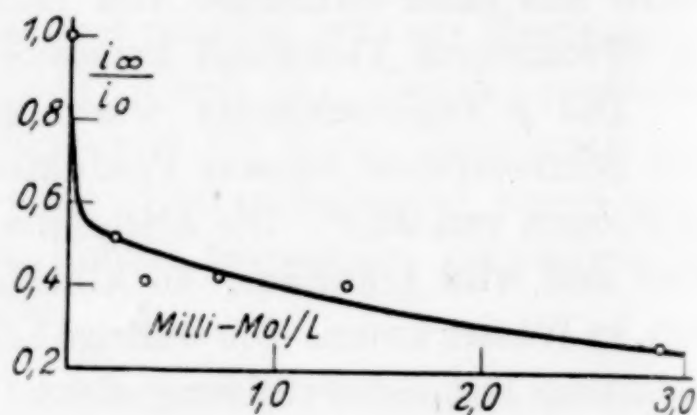


Fig. 6. Die Abnahme der Grenzwerte des polarisierenden Stroms mit der Giftkonzentration

gegen die Giftkonzentration. Bei diesen Messungen wurde der Strom i_0 zunächst in unvergifteter Säure bestimmt, bevor der Abfall in vergifteter Säure verfolgt wurde.

Man könnte annehmen, daß der Abfall des Stromes in gifthaltiger Säure durch die langsame Ausbildung einer Schicht hervorgerufen würde, die durch Adsorption des Giftes an der Aluminiumoberfläche entstanden sei. Daß jedoch eine Adsorption, d. h. eine Wirkung der Gitterkräfte des Aluminiums auf das β -Naphtochinolin nicht die Ursache des Stromabfalles ist, zeigen folgende Versuche. Taucht man die Aluminiumelektrode längere Zeit, z. B. 10 Minuten in die gifthaltige Salzsäure und polarisiert erst dann kathodisch, so fällt der Strom mit der Zeit ebenso langsam ab, als wenn er sogleich mit dem Eintauchen des Aluminiums in der Lösung geschlossen wäre. Unterbricht man andererseits (Fig. 7) den Strom an einer Aluminium-

Tabelle 6
HCl 3 n., $T = 25^{\circ}$

Spannung Volt	Giftkonz. Millimol/L	i_0 Milliamp.	i_{∞} Milliamp.	i_{∞}/i_0	Fig. 9 Nr.
0,9	0,36	0,56	0,16	0,29	3
0,9	2,87	0,62	0,11	0,18	
0,9	2,87	0,62	0,11	0,18	
1,3	0,22	2,52	1,29	0,51	2
1,3	0,36	2,86	1,18	0,41	
1,3	0,72	3,36	1,40	0,42	
1,3	1,34	3,06	1,23	0,40	
1,3	2,87	2,24	0,59	0,26	
2,2	2,87	7,80	1,35	0,17	4

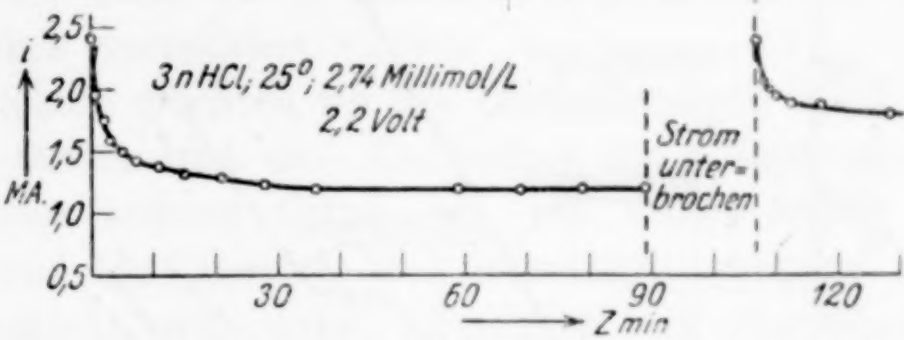


Fig. 7. Das Verhalten des polarisierenden Stroms bei Stromunterbrechung

elektrode, die schon längere Zeit bis zur Erreichung des Grenzwertes polarisiert war, für einige Minuten, und schließt ihn dann wieder, so fällt der Strom aufs neue gleich langsam wieder ab. Diese Versuche sind mehrfach wiederholt worden. Daß die Aluminiumelektrode dabei einen höheren Grenzwert annimmt als zuvor an ihr beobachtet, rührt nur her von der Vergrößerung der Oberfläche durch das Anätzen mit der Säure während der Unterbrechung des Stromes, wie entsprechende Versuche in giftfreier Säure gezeigt haben. Wenn der Stromabfall durch die Ausbildung einer Adsorptionsschicht verursacht wäre, so dürften im ersten Falle anfänglich keine hohen Ströme, sondern es müßten sogleich niedrige Ströme fließen und im zweiten Falle dürfte man ebenfalls keine hohen Ströme wieder beobachten, sondern nur niedrige. Offenbar ist der Abfall des Stromes eine Wirkung des Stromes selbst.

In Fig. 8 ist noch eine Reihe der üblichen Stromspannungskurven für verschiedene Giftkonzentrationen in 1,5 n-Salzsäure wiedergegeben. Die Klemmenspannung, gemessen an einem Voltmeter, wurde in Schritten von 0,05 Volt ungefähr alle $\frac{1}{2}$ Minuten erhöht. Die eben beschriebenen Versuche lassen verstehen, daß man nur beim Einhalten dieser Bedingungen leidlich vergleichbare Kurven erwarten kann.

Mit steigender Giftkonzentration werden die Kurven, wie bekannt, deutlich zu niedrigeren Stromstärken heruntergedrückt. Die Stromspannungskurve für unvergiftete Säure verläuft einwandfrei, während sich bei den Kurven für vergiftete Lösungen deutlich Unregelmäßigkeiten ergeben. Ein definierter Wert der Überspannung läßt sich nicht angeben.

b) Experimentelles. Die Aluminiumkathode hatte bei den Versuchen mit konstanter Spannung eine Fläche von $0,2 \times 2 \text{ mm}^2$

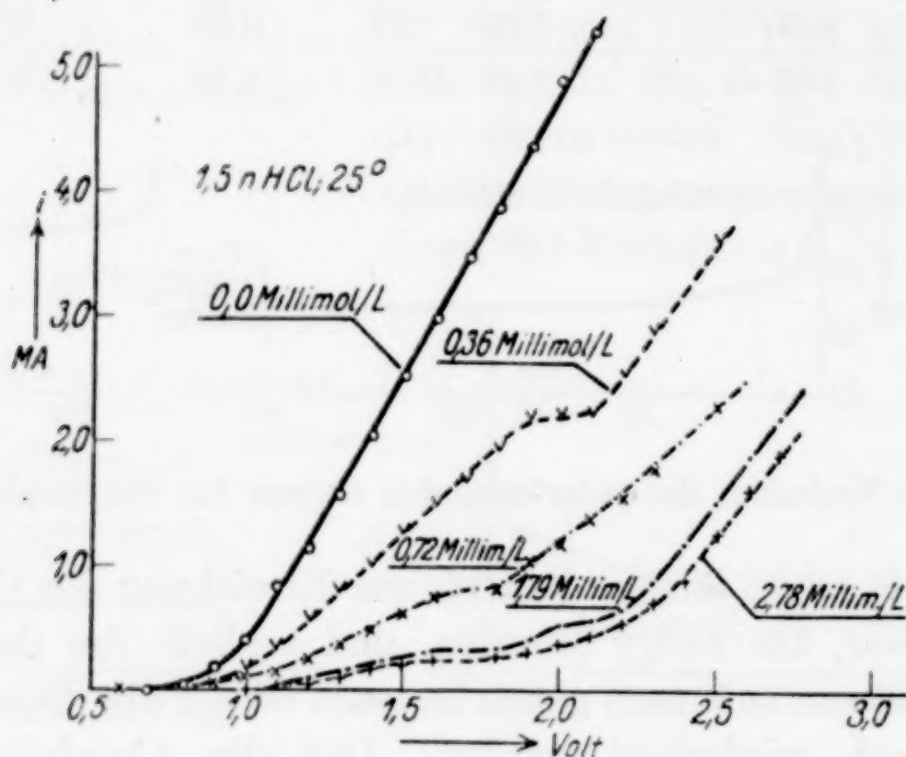


Fig. 8. Stromspannungskurven

und bei den Stromspannungskurven eine solche von 8 mm^2 . Sie bestand aus einem ausgewalzten Al-Blechstreifen, der mit Schellack in ein Glasrohr eingekittet war und wurde horizontal mit der Fläche nach oben in ein Becherglas mit Säure getaucht. Vor jedem Versuch wurde die Elektrode durch Abschleifen auf Sandstein und Abreiben mit Alkohol gereinigt. Durch einen Heber war dieses Becherglas mit einem zweiten verbunden, das ein platinirtes Platinblech als Wasserstoffelektrode in stets giftfreier Salzsäure enthielt. Das ganze wurde in einem Thermostaten auf $25^\circ \pm 1^\circ$ gehalten. Das Gift wurde der Salzsäure in abgemessenen Mengen einer alkoholischen Lösung zugesetzt. Der Zusatz von reinem Alkohol ist praktisch ohne Einfluß. Im übrigen sind alle Messungen in genau der gleichen Apparatur, den gleichen 3 n-Salzsäuremengen usw. durchgeführt. Zur Zeit 0 wurde die Elektrode in die Lösung eingetaucht und damit der Stromschluß hergestellt. Von Zeit zu Zeit las man die Strom-

stärke am Milliamperemeter ab und sorgte dafür, daß die Klemmenspannung konstant blieb.

IV. Die Deutung der Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit und des Stromflusses bei kathodischer Polarisation

Nach der Lokalelementtheorie der Metallauflösung in Säuren entwickelt sich Wasserstoff nur durch das Fließen der Lokalströme zwischen dem als Anode wirkenden Grundmetall und den als Kathode wirkenden edleren Beimengungen. Je stärker diese Ströme sind, desto mehr Wasserstoff wird entwickelt. Wenn daher, wie beobachtet, bei kathodischer Polarisation in gifthaltiger Säure ein geringerer Strom fließt wie in giftfreier, so muß auch die Auflösungsgeschwindigkeit vermindert werden.

Im einzelnen möchten wir die Beobachtungen wie folgt deuten: Durch den Strom tritt eine Elektrolyse des β -Naphtochinolinchlorhydrates (oder anderer Gifte) ein, wie schon früher CHAPPELL, ROETHELY und MC CARTHY¹⁾ und WARNER²⁾ vermutet haben. Die Kathode bedeckt sich dabei allmählich mit der abgeschiedenen freien Base und bietet dem Strom Widerstand. Andererseits wird diese Schutzschicht in der umgebenden Säure ständig wieder aufgelöst. Bei gleicher Geschwindigkeit dieser beiden entgegengesetzt wirkenden Vorgänge ändert sich die Schicht nicht, ihr Widerstand bleibt konstant und daher auch die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung bzw. die Stärke des polarisierenden Stromes. Dabei sei dahingestellt, ob die Schicht die Elektrode überall gleichmäßig bedeckt und sich allmählich verdickt oder ob zunächst Löcher frei bleiben, die sich allmählich schließen. Über die Elektrolyse des β -Naphtochinolinchlorhydrates ist nichts bekannt, jedoch dürfte es ebensowenig chemisch verändert werden wie andere tertiäre Basen, z. B. Pyridin³⁾, das jedenfalls an Platin und Silber nicht reduziert wird.

a) Die Abhängigkeit von der Giftkonzentration

Die Zunahme der Schutzschicht kann man durch folgende Gleichung beschreiben:

$$dm_1 = + k_1 i [c + \zeta (1 - e^{-ac})] dt, \quad (1)$$

¹⁾ E. L. CHAPPELL, B. E. ROETHELY u. B. Y. MC CARTHY, l. c.

²⁾ J. C. WARNER, l. c.

³⁾ J. TAFEL, Z. phys. Chem. **34** (1900), 220; vgl. auch F. FOERSTER, Elektrochemie 2. Aufl., S. 501.

denn die Menge dm_1 des abgeschiedenen Giftes wird einmal der jeweiligen Stromstärke i , weiter der Konzentration $c + \zeta (1 - e^{-\alpha c})$ des Chlorhydrats in der Umgebung der Kathode und der Zeit t proportional sein. Dabei ist angenommen, daß in der Nähe der mit freier Base teilweise bedeckten Kathode die Konzentration des Chlorhydrats um einen konstanten Betrag ζ höher als in der übrigen Lösung sei. Der Faktor $(1 - e^{-\alpha c})$ soll nur bei sehr kleinen Giftkonzentrationen und dem entsprechend sehr geringer Bedeckung der Kathode die Erhöhung ζ verschwinden lassen; bei dem gewählten α -Wert von 46 ist er bei Giftkonzentrationen über 0,1 Millimol/Liter zu vernachlässigen.

Die abgeschiedene freie Base wird nun nicht unangegriffen auf der Lokalkathode bzw. auf der Aluminiumelektrode haften bleiben, sondern ein Teil wird als Chlorhydrat wieder in Lösung gehen. Diese Abnahme der Schicht betrage

$$dm_2 = -k_2' (q_0 - q) dt. \quad (2)$$

In dieser Gleichung gibt $q_0 - q$ die Größe der vom Gift bedeckten Fläche an, es ist also q_0 die gesamte Kathodenfläche und q die jeweils noch freie Fläche. k_2' ist eine Konstante.

In Gleichung (2) führen wir nun für q_0 und q ihnen annähernd proportionale Werte ein, indem wir $q_0 = \left[\frac{i_0}{q_0} \right] i_0$ und $q = \left[\frac{i}{q_0} \right] i$ setzen. i_0 und i bedeuten die Stromstärken bei unbedeckter und diejenige bei bedeckter Kathode. Der Strom i fließt in vergifteter Säure zur Zeit t , i_0 zur Zeit $t = 0$ und ferner konstant in giftfreier Säure. Diese Näherung gilt um so besser, je größer der Widerstand der Schutzschicht im Verhältnis zu dem des übrigen Stromkreises ist. Daher gilt:

$$dm_2 = -k_2 (i_0 - i) dt, \quad (3)$$

worin $k_2 = k_2' \frac{i_0}{q_0}$ gesetzt ist.

Wenn der Lokalstrom oder der polarisierende Strom i nach einiger Zeit einen konstanten Wert i_∞ erreicht hat, so muß ein Gleichgewicht zwischen Abscheidung und Wiederauflösung des Giftes vorliegen. In diesem Falle ergibt die Addition der Gl. (1) und (3):

$$0 = -k_2 \cdot (i_0 - i_\infty) + k_1 \cdot i_\infty \cdot [c + \zeta \cdot (1 - e^{-\alpha c})]. \quad (4)$$

Hieraus wird folgende Beziehung zwischen dv/dz bzw. i_∞ und c erhalten, wenn wir dv/dz proportional zu i_∞ setzen und k_1/k_2 mit a bezeichnen:

$$\frac{dv/dz}{(dv/dz)_0} = \frac{i_x}{i_0} = \frac{1}{1 + a[c + \zeta(1 - e^{-ac})]}. \quad (5)$$

Die Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit läßt sich, wie die ausgezogenen Kurven der Figg. 2, 3 und 4 zeigen, gut durch Gl. (5) mit den in Tabelle 2 verzeichneten a - und ζ -Werten wiedergeben. Zu diesen Werten ist noch folgendes zu sagen. Der Wert a ist gleich $\frac{k_1 \cdot i_0}{k_2' \cdot q_0}$, von denen sich k_1 und q_0 mit Temperatur und Salzsäurekonzentration relativ wenig oder gar nicht, dagegen k_2' und i_0

stark ändern. k_1 gibt die vom Strom 1 Amp. in einer Minute bei einer Giftkonzentration von 1 Millimol/Liter abgeschiedene Giftmenge an, wenn der Gesamtstrom sich im Verhältnis der Leitfähigkeiten (etwa 1:7000) auf Chlorhydrat und Salzsäure verteilt. Daher beträgt

$$k_1 \approx \frac{60}{96540 \cdot 7000} = 1 \cdot 10^{-7}. \quad \text{Dieser Wert ändert sich nur wenig}$$

mit der Salzsäurekonzentration, da deren Leitfähigkeit zwischen 3 und 6 normaler Lösung nur um 20% zunimmt, ferner wenig mit der Temperatur, da das Verhältnis der Leitfähigkeiten sich nur wenig ändern dürfte und auch nur wenig mit der Natur des Giftes, da alle Neutralsalze fast gleichstark dissoziiert sind und sich auch in ihren Leitfähigkeiten nicht allzusehr unterscheiden. Dagegen nehmen k_2' und i_0 (oder der proportionale Wert $(dv/dz)_0$) mit der Temperatur und der Salzsäurekonzentration stark, aber nach verschiedenen Funktionen zu. Deshalb ändert sich a nur etwa innerhalb einer Zehnerpotenz. In Tabelle 2 ist willkürlich für a eine Abnahme mit der Temperatur umgekehrt proportional den Werten $(dv/dz)_0$ in 3 n-Salzsäure und eine Abnahme mit der Wurzel aus der Salzsäurekonzentration angenommen. Je kleiner ferner mit steigender Temperatur a wird, um so größer wird die Erhöhung der Giftkonzentration ζ in der Nähe der Kathode. Daher gilt die der Tabelle 2 zugrunde liegende empirische Beziehung

$$\frac{a \cdot \zeta}{\sqrt{c_{\text{HCl}}}} = 0,248, \quad \text{in der } \zeta \text{ in}$$

Millimol/Liter, c_{HCl} in Mol/Liter ausgedrückt ist. Bei freier Wahl von a und ζ ließen sich die berechneten Kurven den Meßpunkten noch besser anschmiegen.

Die Hemmung der kathodischen Polarisation in 3 n-HCl bei 25° ist in Fig. 7 ebenfalls durch Gl. (5) mit einem Wert für $a = 0,725$ und $\zeta = 1,08$ wiedergegeben. Diese Kurve stimmt nicht mit der entsprechenden für die Auflösungsgeschwindigkeit überein, ihr a -Wert ist beträchtlich kleiner und ihr ζ -Wert größer als in jener Kurve.

Der kleinere α -Wert ist auf die kleinere Stromdichte i_0/q_0 zurückzuführen, und der höhere ζ -Wert könnte mit der Ausbildung einer ausgedehnten Schutzschicht an Stelle der kleinen Flächen der Lokalkathoden zusammenhängen.

Man könnte glauben, daß die Löslichkeit der freien Base von Einfluß auf die hemmende Wirkung sei. Das ist jedoch nicht der Fall. Das β -Naphtochinolin löst sich, wie orientierende Versuche zeigten, als freie Base bei 0, 25 und 50° zu 0,6, 0,7 und 2,2 Millimol/Liter in reinem Wasser und als Chlorhydrat bei 25° in Wasser, 1,2, 2,76 und 6,12 n-Salzsäure zu > 110 , 12,3, 16,6 und 10,0 Millimol/Liter. Diese Zahlen zeigen mit den Kurven der Auflösungsgeschwindigkeit keinen unmittelbaren Zusammenhang. Gegen eine solche Beziehung spricht auch die Giftwirkung der flüssigen und wasserlöslichen Basen Pyridin, Chinolin und Nikotin.

b) Die zeitliche Änderung des polarisierenden Stroms

Die Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in Salzsäure wird fast augenblicklich¹⁾ auf den der jeweiligen Giftkonzentration entsprechenden geringeren Wert herabgedrückt, während bei kathodischer Polarisation der Strom langsam auf seinen Grenzwert herabsinkt. Das ist zu erwarten, da die Lokalkathoden im Verhältnis zu unserer Aluminiumkathode eine bedeutend kleinere Fläche haben und daher die Ausbildung der Deckschichten sehr rasch erfolgen wird. Die Stromdichte bei kathodischer Polarisation war im Mittel etwa 20 Milliamp./mm²; dagegen beträgt die Stromdichte an den Lokalkathoden 172—1720 Milliamp./mm², wenn die Fläche der Lokalkathoden 1%—1‰ der Gesamtfläche ausmacht bei der beobachteten Wasserstoffentwicklung von 2,4 cm³/Min. · 2 cm².

Um aus den Gleichungen (1) und (2) eine Beziehung über den Abfall des Stromes mit der Zeit herzuleiten, müssen wir noch folgende Beziehung zwischen dem Strom und der abgeschiedenen Menge einführen:

$$i = i_0 \cdot (1 - m/m_s) . \quad (6)$$

Diese Näherung besagt nur, daß der Strom vom Werte i_0 linear mit der abgeschiedenen Menge m abfällt, um den Wert 0 zu erreichen, wenn m gleich einer bestimmten Giftmenge m_s wird. Die Menge m_s soll also nötig sein, um die Elektrode völlig abzudecken. Durch Differentiation erhält man:

$$dm = (-m_s/i_0) \cdot di . \quad (7)$$

¹⁾ A. SIEVERTS u. P. LUEG, l. c.

Die Änderung des Gesamtstromes mit der Zeit setzt sich additiv aus den einzelnen Änderungen für die Abscheidung (1) und die Auflösung (3) zusammen. Man erhält daher unter Berücksichtigung von (7):

$$-\frac{m_s}{i_0} \cdot \frac{di}{dt} = -k_2 \cdot (i_0 - i) + k_1 \cdot i \cdot f(c), \quad (8)$$

worin $f(c)$ für $c + \zeta (1 - e^{-ac})$ gesetzt ist. Hieraus läßt sich durch Integration t bestimmen

$$t = \frac{-m_s}{i_0 \cdot (k_2 + k_1 f(c))} \cdot \ln (k_2 (i_0 - i) - k_1 i f(c)) + \text{Const.} \quad (9)$$

Zur Bestimmung der Integrationskonstanten in Gl. (9) wird $t = 0$ gesetzt, was $i = i_0$ bedingt:

$$\text{Const} = + \frac{m_s}{i_0 \cdot (k_2 + k_1 f(c))} \cdot \ln (-k_1 \cdot i_0 \cdot f(c)).$$

Setzt man diesen Wert für Const. in Gl. (9) ein, so bekommt man für t die Beziehung:

$$t = \frac{-m_s}{i_0 \cdot (k_2 + k_1 f(c))} \cdot [\ln (k_2 (i_0 - i) - k_1 i f(c)) - \ln (-k_1 i_0 f(c))]. \quad (10)$$

Dividiert man die beiden unter den Logarithmen stehenden Ausdrücke mit $-i_0 (k_2 + k_1 f(c))$, so erhält man bei Beachtung von Gl. (5):

$$t = \frac{-m_s \cdot i_\infty}{i_0^2 \cdot k_2} \cdot \left[\ln \frac{i - i_\infty}{i_0} - \ln \frac{i_0 - i_\infty}{i_0} \right]. \quad (11)$$

Durch Umformung und Übergang vom natürlichen zum BRIGG'schen Logarithmus wird daraus:

$$\log \cdot \frac{i - i_\infty}{i_0} = \log \frac{i_0 - i_\infty}{i_0} - \frac{k_2 \cdot i_0^2}{i_\infty \cdot m_s \cdot 2,303} t. \quad (12)$$

Tatsächlich läßt sich der Abfall des Stromes mit der Zeit durch die Gl. 12 beschreiben, wie Fig. 9 an einigen Beispielen zeigt. Hier ist aufgetragen als Ordinate der Logarithmus $\left(\frac{i - i_\infty}{i_0} \right)$ gegen die Zeit t . Die gemessenen Punkte liegen gut auf einer logarithmischen Geraden. Nur die in der ersten Minute ermittelten Werte liegen über der Geraden, wohl weil sich die Konzentrationserhöhung ζ noch nicht ausgebildet hat. Aus den Steigungen der logarithmischen Geraden könnte man den Faktor zu t (Formel (12)) ermitteln und daraus m_s . Eine Auswertung der Versuche in dieser Richtung soll aber unterbleiben. Die Oberflächen der Aluminiumkathoden lassen

sich nämlich nicht in dem Maße reproduzieren, daß es möglich wäre, die Steigungen der Kurven zu vergleichen.

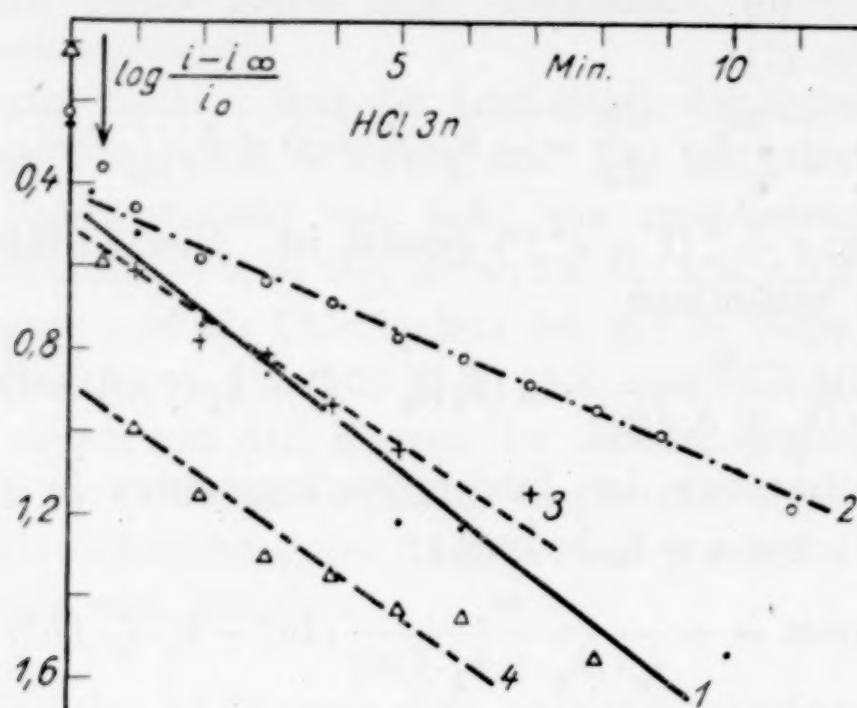


Fig. 9. Stromzeitkurven bei kathodischer Polarisation

V. Zur Wirkungsweise der Sparbeizen

Die Wirkung der Sparbeizen ist wohl allgemein auf eine durch Elektrolyse entstandene Schicht und nicht auf Adsorption zurückzuführen. Hierfür sprechen auch folgende Erfahrungen bei der gehemmten Auflösung, zumal des Eisens:

1. In einfachster Weise wird verständlich, daß nur die Auflösung des metallischen Eisens — ein elektrochemischer Vorgang — und nicht die seines Oxydes gehemmt wird, wie nicht nur die ausgiebige Verwendung der Sparbeizen in der Industrie, sondern auch besonders angestellte Versuche von SIEVERTS und LUEG gezeigt haben.

2. In ihrer Wirksamkeit ordnen sich die Gifte nach SIEVERTS und LUEG an so verschiedenen Metallen, wie Eisen und Aluminium, im großen und ganzen in dieselbe Reihe, obwohl deren Versuche an Eisen und Aluminium wegen der Unterschiede in der Temperatur, der Salzsäure- und Giftkonzentration nur schlecht miteinander verglichen werden können. Adsorption müßte an dem kubisch flächenzentrierten Aluminium und dem kubisch raumzentrierten α -Eisen in spezifischer Weise erfolgen. Dagegen müssen die Gifte an verschiedenen Metallen gleich wirksam sein, wenn sich elektrolytisch eine Schutzschicht bildet.

3. Die aus der Patentliteratur bekannten Sparbeizen, soweit sie als chemisch definierte Verbindungen angegeben werden, stellen zum

größten Teil organische Basen dar¹⁾). Besonders häufig werden heterozyklische Basen genannt, z. B. Chinolin oder Alkaloide, aber auch primäre Amine, wie substituierte Thioharnstoffe, sind wirksam. Alle diese Stoffe vermögen in saurer Lösung Salze zu bilden mit großem Kation. Da die Fläche der Lokalkathoden sehr viel kleiner ist als die der Lokalanoden, müssen Salze mit großem Kation sehr viel wirksamer sein als solche mit großem Anion. Auch das hier verwandte β -Naphtochinolin gehört in diese Klasse. — Zu dieser Gruppe gehören auch die Aldehydammoniak, wenngleich auch reine Aldehyde eine schwache Giftwirkung zu zeigen scheinen. Das ist vielleicht auf die schwache an Formaldehyd nachgewiesene Salz- bildung in Säuren zurückzuführen²⁾). In geringerem Umfange sind auch Sulfosäuren, Mercaptane und Disulfide als Sparbeizen vorgeschlagen worden. Von diesen sind die Sulfosäuren sehr starke Elektrolyte, freilich mit großen Anionen, und die Mercaptane bilden vielleicht in Säuren Sulfoniumsalze. Immerhin könnte die Wirkung dieser Schwefelverbindungen in ganz anderer Weise gedeutet werden müssen³⁾), als durch Ausbildung einer kathodischen Schutzschicht, zumal sich unsere Versuche auf einen typischen Vertreter der organischen Basen beschränkt haben.

4. Auch Kolloide sind als Sparbeizen wirksam, z. B. Gelatine, Stärke, Leim usw.⁴⁾ Da die Kolloidteilchen elektrisch geladen sind und im elektrischen Feld mit etwa der gleichen Geschwindigkeit wie einwertige anorganische Ionen wandern, muß auch hier das Fließen der Lokalströme zur Ausbildung einer Schutzschicht führen. Von den genannten Kolloiden ist mindestens die Gelatine positiv geladen, übereinstimmend mit ihrer guten Wirksamkeit als Gift.

5. In wäßriger Lösung nicht dissoziierende Stoffe hemmen die Auflösung nicht oder nur sehr wenig, z. B. fand ERICSON-AURÉN⁵⁾ mit Äthylalkohol, Methylalkohol, Mannit, Traubenzucker und Resorzin nur schwache Vergiftung, die etwa tausendmal schwächer ist als diejenige der eigentlichen Sparbeizen. Bezeichnenderweise bleibt trotz

¹⁾ Chem. Zbl., Sachregister unter Stichwort „Beizen“; vgl. auch H. PIRAK u. W. WENZEL, l. c.

²⁾ H. u. A. EULER, Ber. 38 (1905), 2553 Anm.

³⁾ Vgl. J. C. WARNER, l. c.

⁴⁾ A. N. FRIEND u. R. H. VALLANCE, Journ. chem. Soc. London 121 (1922), 466; M. CENTNERSZWER, Z. phys. Chem. 118 (1925), 435; S. WALPERT, Z. phys. Chem. 151 (1930), 219; M. SCHUNKERT, Z. phys. Chem. 167 (1933), 19.

⁵⁾ T. ERICSON-AURÉN, Z. phys. Chem. 27 (1901), 209.

naher chemischer Verwandtschaft der Rohrzucker¹⁾ ohne Einfluß, während die kolloide Stärke vergiftend wirkt.

6. Eine Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in Lauge mit organischen Basen wird nirgends beschrieben. Ein Handversuch überzeugte davon, daß die Hemmung bei Zusatz von β -Naphthochinolin jedenfalls nur recht gering sein kann. In alkalischer Lösung liegen nicht mehr die stark dissoziierten Chlorhydrate der organischen Basen, sondern diese selbst vor, deren Dissoziation gering ist. Daher ist eine hemmende Wirkung nicht zu erwarten. Dagegen soll die Auflösungsgeschwindigkeit in Laugen gehemmt werden können durch Zusatz von Natriumsilikat²⁾, dessen Lösung jedenfalls Ionen oder kolloide Teilchen enthält.

Anorganische Salze üben keine oder nur eine recht geringe Giftwirkung aus, wie im übrigen wegen ihres kleinen Kations und ihrer großen Lösungsgeschwindigkeit zu erwarten ist.

Die Auffassung, daß die Auflösungsgeschwindigkeit bei Zusatz organischer Basen durch die Ausbildung einer Schutzschicht herabgesetzt wird, steht nicht in Widerspruch zu den Versuchen von K. JABLONCZYNSKI und Mitarbeitern³⁾. Wie diese gezeigt haben, wirkt beispielsweise Rhodansäure auf die Auflösungsgeschwindigkeit von Aluminium hemmend, dagegen auf Cadmium und Zink fördernd. Blausäure wirkt auf Aluminium, Zink und Magnesium vergiftend ein und verhält sich gegenüber Cadmium indifferent. Diese Beobachtungen widersprechen schon der an den organischen Basen beobachteten ungefähren Gleichmäßigkeit der Giftwirkung. Außerdem wirkt die Blausäure auf die Auflösungsgeschwindigkeit des Marmors hemmend⁴⁾, während die typischen Sparbeizen ja die Auflösungsgeschwindigkeit des Oxydes gerade nicht beeinflussen. Die von JABLONCZYNSKI studierten Fälle können daher mit der Hemmung durch organische Basen nicht verglichen werden.

VI. Der Einfluß des β -Naphthochinolins auf das Potential des Aluminiums und des Kupfers und auf die Oberflächenspannung von Salzsäure

a) Potentiale: Das Potential des Aluminiums in 3 n-HCl unter Wasserstoffentwicklung wurde in giftfreier Säure und vergifteter Säure zu den in der Tabelle 7 angegebenen Werten bestimmt, bezogen auf die H₂-Elektrode.

¹⁾ A. N. FRIEND u. R. H. VALLANCE, l. c.

²⁾ H. TATU, Chem. Zbl. 1931, II, 932; S. ADOLPH, Chem. Zbl. 1931, I, 849.

³⁾ K. JABLONCZYNSKI, Z. anorg. u. allg. Chem. 207 (1932), 157.

⁴⁾ K. JABLONCZYNSKI u. J. MACZKOWSKA, Z. anorg. u. allg. Chem. 197 (1931), 292.

Tabelle 7

Zeit	Potential in Volt		
	Gifthaltig	Giftfrei	Differenz
0	0,3775	0,3908	0,0133
30'	0,3718	0,3785	0,0067

Diese Werte ändern sich mit der Zeit um etwa 10 Millivolt, ungefähr ebenso gering sind die Potentialverschiebungen nach der edleren Seite, die das Aluminium durch Giftzusatz erfährt.

Das Potential des Kupfers wird ebenfalls nur ein wenig nach der edleren Seite verschoben (Tabelle 8) und zwar in einer 0,5 m Kupfersulfatlösung um 28 Millivolt, in einer stark mit Schwefelsäure angesäuerten sogar nur um etwa 6 Millivolt. Diese Potentialmessungen wurden für Aluminium wie für Kupfer bei 18—19° ausgeführt.

Tabelle 8

Potential in Volt			
Gifthaltig 2,9 Millimol/Liter	Giftfrei	Differenz	
0,6068	0,5849	0,0219	Im Mittel: 0,0279 (ohne freie Säure)
0,6106	0,5897	0,0209	
0,6163	0,5897	0,0266	
0,6173	0,5859	0,0314	
0,6182	0,5859	0,0323	
0,6173	0,5888	0,0285	
0,5478	0,5412	0,0066	Im Mittel: 0,0058 (mit konzentrierter H ₂ SO ₄ angesäuert)
0,5517	0,5478	0,0039	
0,5545*)	0,5478	0,0067	
0,5631	0,5573	0,0058	

*) Giftkonzentration 5,8 Millimol/Liter.

Diese kleinen Potentialverschiebungen können nicht als die Ursache für die starke Verzögerung in der Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums durch das β -Naphtochinolin angenommen werden, zumal auch das Potential der Lokalkathoden wohl um ungefähr den gleichen Betrag und ebenfalls nach der edleren Seite hin verschoben wird, wie die Änderung des Kupferpotentials zeigt. Dem gegenüber ist die Differenz der Normalpotentiale des Aluminiums und der als Lokalkathode in Betracht kommenden Metalle Eisen und Silicium bedeutend größer. Durch eine etwaige Komplexbildung zwischen dem Kupfer- oder Aluminiumsalz und dem Gift kann die Konzentration dieser Ionen nur verringert werden, womit eine Potential-

verschiebung zur unedleren Seite verbunden wäre, im Gegensatz zu den Beobachtungen.

Zur Potentialmessung wurde in bekannter Weise durch Kompensation die Spannung einer Kette aus Aluminium oder Kupfer in den angegebenen Lösungen gegen eine Kalomelelektrode mit der eines WESTON-Normalelementes verglichen. Die Al-Elektrode bestand aus dem auch sonst in dieser Arbeit verwandten Al-Blech, das Cu-Blech aus hartgewalzten Elektrolytkupfer. Das Gift wurde wieder als alkoholische Lösung zugesetzt; der Zusatz der kleinen Mengen reinen Alkohols bringt keine meßbare Potentialverschiebung.

Übrigens mußte man für die Messung des Potentials des Kupfers in vergifteter Lösung sehr darauf achten, daß auch nicht Spuren von KCl, das sich zur Vermeidung von Diffusionspotentialen in dem die beiden Halbelemente verbindenden Heber befand, an die Kupferelektrode gelangte. Während nämlich in giftfreier Lösung diese Spuren KCl das Kupferpotential nicht in meßbarer Weise beeinflussten, führten sie in gifthaltiger Lösung zu starken Potentialschwankungen. Nachdem das Hereindiffundieren von KCl durch Zwischenschaltung eines weiteren Gefäßes mit Kupfersulfatlösung ausgeschaltet war, hörten die Schwankungen auf. Wahrscheinlich hängt diese Änderung des Kupferpotentials mit der Ausscheidung einer Kupfer- β -Naphtochinolinverbindung zusammen. Man kann jedenfalls aus gifthaltigen Kupfersulfatlösungen mit KCl eine hellgelblichgrüne voluminöse Fällung erzeugen, in der sich deutlich Kupfer nachweisen läßt. Auch bei völliger Fernhaltung von KCl war die Kupferelektrode nach der Messung mit einer dünnen, bläulich matten Schicht überzogen, die durch Wasser nicht ganz entfernt werden konnte und nach dem Auflösen in verdünnter Salpetersäure sich deutlich durch die typische Fluoreszenz als gifthaltig verriet.

b) Oberflächenspannung: Tabelle 9 enthält die gemessenen Werte der Oberflächenspannung σ in Dyn/cm. Die gesamte Erniedrigung der Oberflächenspannung für eine Giftkonzentration von 6 Millimol/Liter beträgt bei 25° nur 2,5% und bei 50° nur 1,6% des Wertes für die giftfreie 3 n-Salzsäure. Durch diese geringe Änderung der Oberflächenspannung kann man offenbar ebenfalls nicht die starke Abnahme der Auflösungsgeschwindigkeit erklären.

Die Bestimmung der Oberflächenspannung erfolgte nach der Blasenmethode. Der Druck wurde in einem schräg liegenden Wassermanometer mit Spiegelskala gemessen, an dessen einem Schenkel eine dünnwandige Kapillare von etwa 0,16 mm Durchmesser mittels

Tabelle 9

Temp. in °C	3 n-HCl Gift- konzentration Millimol/Liter	b cm	σ Dyn/cm	Temp. in °C	3 n-HCl Gift- konzentration Millimol/Liter	b cm	σ Dyn/cm
25	0	66,00	55,13	50	0	64,04	53,24
	1	65,48	54,51		1	63,78	52,93
	2	65,28	54,28		2	63,47	52,56
	3	65,15	54,12		3	63,37	52,44
	4,5	64,99	53,93		4,5	63,38	52,45
	6	64,85	53,76		6	63,33	52,40

eines Gummischlauches angesetzt war. Eine Schraube gestattete die Kapillare stets auf dieselbe Eintauchtiefe von 5,0 mm zu bringen. Die zu untersuchende Flüssigkeit befand sich in einem Becherglase, das in einem auf $\pm 0,5^\circ$ konstanten Thermostaten untergebracht war. Das Manometer trug an der unteren Biegung ein senkrecht stehendes Rohr, in welches man aus einem Tropftrichter Wasser in geringen Mengen eintropfen lassen konnte. Die Vergiftung der Säure geschah bei diesen Messungen durch Einwaage der berechneten Menge β -Naphtochinolin, um die Lösung alkoholfrei zu halten.

Die Berechnung der Oberflächenspannung erfolgte mit folgenden Formeln:

$$\sigma = \frac{r}{2} (p - \rho_s \cdot h \cdot g) \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$$

$$p = \rho_w \cdot h \cdot g \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}.$$

Hierin bedeutet ρ die Dichte der Säure (nach LANDOLT-BÖRNSTEIN für $25^\circ = 1,1097$, für $50^\circ = 1,0889$), g die Schwerebeschleunigung $= 981 \text{ cm} \cdot \text{sek.}^{-2}$ und h_1 die Niveaudifferenz des Manometers. Diese erhält man aus den Skalenablesungen b durch Multiplikation mit $f = 0,285$ (= Tangens des Neigungswinkels des Manometers). Der in der Tabelle angegebene Wert für b wurde immer als Mittelwert aus durchschnittlich 9 einzelnen Messungen erhalten. p ist der der Niveaudifferenz h_1 entsprechende Maximaldruck. h bedeutet die Eintauchtiefe der Kapillare $= 5,0 \text{ mm}$. r ist der Radius der Kapillare. Er wurde empirisch bestimmt durch Messung von Benzol und Wasser, deren Oberflächenspannung zu $\sigma_B = 29,16$ bei 16° bzw. $\sigma_W = 71,48$ bei 16° angenommen wurde, und ergab sich für Wasser zu $0,0081 \text{ cm}$ und für Benzol zu $0,0089 \text{ cm}$ im Mittel also zu $0,0085 \text{ cm}$.

VII. Verkupferung von Aluminium durch Zusatz von β -Naphthochinolin zum Elektrolyten

A. SIEVERT und P. LUEG¹⁾ berichten auch über Versuche, mit Hilfe des β -Naphthochinolins die Ausfällung von Kupfer durch unedlere Metalle zu vergiften, und stellten eine starke Verlangsamung der Ausfällung fest. Hiervon ausgehend versuchten wir mit Hilfe des Giftes Aluminium mit einer festhaftenden Kupferschicht elektrolitisch zu überziehen²⁾. Wird Aluminium in eine neutrale Kupfersulfatlösung gebracht, so reagiert es nicht mit den Kupferionen, abgesehen von einigen angekratzten Stellen des Aluminiums, an welchen sich nach langer Zeit etwas Kupfer abscheidet. Vermutlich hängt das mit der dichten Oxydschicht zusammen die das Aluminium überzieht. Bringt man aber in die neutrale Kupfersulfatlösung Chlorionen³⁾ durch Zugabe von KCl, NaCl, HCl usw., so setzt sofort eine Kupferabscheidung ein, die allerdings nur von einzelnen Punkten ausgeht und in schwammiger Form erfolgt. Je höher die Ionenkonzentration ist, um so zahlreicher sind diese Punkte. Die gleiche Wirkung wie das Chlorion hat das Bromion, ohne Wirkung bleibt der Zusatz von Acetaten, Sulfaten, Nitraten, Phosphaten, Fluoriden und Jodiden.

Zugabe von Gift zu einer chlorionenhaltigen Lösung läßt die Abscheidung von Kupfer langsamer vor sich gehen, wie Tabelle 11 zeigt, ohne daß aber eine dichte Kupferschicht zu erzielen wäre.

Tabelle 11

Giftgehalt in Millimol/Liter	0	5,3	15,9	26,5	37,1
Milligramm abgeschiedenes Kupfer . . .	69,3	67,4	59,1	53,4	47,7

Bei diesen Verkupferungsversuchen haben wir Aluminiumproben von $25 \times 8 \times 1$ mm bei 20,4° in eine Mischung von 30 cm³ $\frac{1}{5}$ m CuSO₄ + 0,5 cm³ $\frac{1}{2}$ m NaCl + 7 cm³ Eisessig gebracht mit einem steigenden Gehalt an β -Naphthochinolin. Das Gift wurde in Eisessig gelöst zugesetzt. Die Gesamtmenge an Eisessig betrug immer 7 cm³. Die Essigsäure hatte keine Wirkung auf die Verkupferung. Nach 35 Minuten wurde das zur Abscheidung gekommene Kupfer titrimetrisch bestimmt. Die benutzten Al-Bleche waren, um gleiche Versuchsbedingungen zu haben, alle gleich vorbehandelt und zwar in 10%iger NaOH stark abgeätzt und mit destilliertem Wasser ge-

¹⁾ A. SIEVERTS u. P. LUEG, l. c.

²⁾ Vgl. hierzu GMELIN-KRAUT, Handb. d. anorg. Chem. 7. Aufl., Bd. V. 1. S. 758 und Bd. II, 2, S. 600 u. 582.

³⁾ GEORG KRONHART, Chem. Zbl. 1931, II, 3542.

waschen. Während der Abscheidung des Kupfers wurde die Lösung alle 4—5 Minuten durchgerührt. Auffallend ist aber die im Vergleich zu den Auflösungsversuchen in Salzsäure notwendige hohe Konzentration an Gift, um noch deutliche Effekte zu erreichen. Während 2,0 Millimol/Liter Gift die Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in Salzsäure auf etwa 0,10 herabsetzen, sind hier schon 5,3 Millimol-Liter erforderlich, um die Geschwindigkeit der Kupferabscheidung auf nur 0,97 herabzudrücken. Die Abscheidung des Kupfers auf dem Aluminium ist ohne Giftzusatz mit einer kräftigen Wasserstoffentwicklung verbunden, mit steigendem Giftzusatz wird die Wasserstoffentwicklung langsamer und die Bläschen kleiner, ähnlich wie bei der Auflösung des Aluminiums in Salzsäure beobachtet.

Vermeidet man einen Gehalt der Lösung an Chlorionen und fügt ihr Gift hinzu, so kann man das Kupfer auf dem Aluminium in Form einer glatten festhaftenden Schicht niederschlagen. Die Abscheidung von Kupfer auf Aluminium ohne Gegenwart von Chlorion läßt sich nach CLASSEN¹⁾ erreichen, wenn man eine mit Schwefelsäure angesäuerte Kupfersulfatlösung verwendet und in diese Aluminiumbleche bringt, die vorher in Sodalösung und in 1:10 verdünnter Salzsäure abgeätzt wurden. Ohne Giftzusatz setzt hier eine Kupferabscheidung in schwammiger Form ein. Nach Giftzusatz in kleineren Mengen zu dieser Lösung und derselben Behandlung des Aluminiums schlägt sich das Kupfer in gleichmäßiger dichter Form langsam auf dem Aluminium nieder. Beispielsweise erhielt man mit Lösungen, die 0,2 Mol Kupfersulfat und 0,35 Mol H_2SO_4 und ferner 1,2 oder 8,0 Millimol/Liter Gift enthielten, gut verkupferte Aluminiumbleche. Die Schicht haftete so fest auf dem Aluminium, daß man das verkupferte Blech schmirgeln und polieren konnte. Es war sogar möglich, zwei verkupferte Aluminiumbleche mit gewöhnlichem Lötzinn aneinander zu löten. Eine solche Lötstelle war gegen Zug von guter Festigkeit, beim Biegen brach dieselbe allerdings, wobei sich das Kupfer vom Aluminium trennte.

Die Ursache für die glatte und langsame Ausscheidung des Kupfers könnte in einer Komplexsalzbildung des Kupfers mit dem Gift liegen, das sich an der Oberfläche des Aluminium angereichert hat. Wird eine Lösung von Kupfersulfat oder Kupferchlorid in eine ziemlich gesättigte alkoholische Giftlösung gegossen, so scheidet sich dabei sofort ein dunkelgrünlich gefärbter Stoff aus. Dieser ist

¹⁾ ALEXANDER CLASSEN, Quantitative Analyse, 8. u. 9. Aufl., S. 309 und Chem. Zbl. 1900, I, 438.

unlöslich in Alkohol und Äther. Beim Erhitzen verglimmt er und färbt die entleuchtete Brennerflamme deutlich grünviolett wie andere Kupfersalze. Die glatte Verkupferung des Aluminiums in Kupfersulfatlösung mit Giftzusatz läßt sich daher vielleicht ebenso deuten, wie die Abscheidung anderer Metalle, die bei der Elektrolyse aus ihren Komplexverbindungen bekanntermaßen ebenfalls in gut haftender, glatter Schicht erfolgt. Da nun auch schon eine Lösung mit nur 1,2 Millimol Gift/Liter zur glatten Verkupferung genügt, die auf ein komplexes Molekül 166 Kupferionen enthält, — wenn nämlich im Komplex 1 Atom Kupfer mit 1 Giftmolekül verbunden ist, — so muß man wohl annehmen, daß das Gift in der Nähe des Aluminiumbleches angereichert wird und dort die vorhandenen Kupferionen zum Komplex bindet. Diese Anreicherung des Giftes am Aluminium könnte in analoger Weise wie bei der gehemmten Auflösungsgeschwindigkeit durch Elektrolyse erfolgt sein.

Münster (Westfalen), *Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. November 1934.

Über ungesättigte Siliciumhydride

VON ROBERT SCHWARZ UND FRITZ HEINRICH

Wie wir vor einiger Zeit¹⁾ mitteilten, läßt sich durch hydrolytische Zersetzung des Calciumgermanides CaGe ein ungesättigtes Germaniumhydrid, das Polygermen $(\text{GeH}_2)_x$ darstellen. Das Verhalten dieser Verbindung, insbesondere ihre Fähigkeit, durch Hydrolyse oder Vercrackung die ganze Reihe der gesättigten Germaniumhydride zu liefern, war deswegen von besonderem Interesse, weil wir an der Verbindung als an einem Modell genaue Einblicke in den komplizierten Reaktionsverlauf der Silanbildung bei der Zersetzung von Magnesiumsilicid mit Salzsäure erhalten konnten. Unsere früher²⁾ entwickelte Theorie über diesen Reaktionsmechanismus nimmt als Zwischenstufe die Bildung eines ungesättigten Siliciumhydrides der Formel SiH_2 an und behauptet, daß die homologe Reihe der gesättigten Silane aus dem ungesättigten Hydrid durch Hydrolyse unter gleichzeitigem Entstehen von Prosiloxan gebildet würde.

Nachdem wir in einer früheren Arbeit³⁾ bereits einige Studien über das Calciummonosilicid CaSi und die aus ihm entstehenden gesättigten Hydride angestellt hatten, erschien es wünschenswert, die bisher noch wenig geklärten Verhältnisse über die Existenz ungesättigter Siliciumhydride einer genaueren Bearbeitung zu unterziehen, hierbei, wenn möglich, das für unsere Theorie bedeutungsvolle Polysilen $(\text{SiH}_2)_x$ zu isolieren und dessen Eigenschaften zu studieren. Wir haben auf zwei verschiedenen Wegen die Darstellung des Polysilens zu erreichen versucht, einmal durch die Zersetzung der gesättigten Silane durch elektrische Entladung, thermische Zersetzung und Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, das andere Mal durch die Hydrolyse von Calciummonosilicid CaSi .

¹⁾ PAUL ROYEN u. ROBERT SCHWARZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **215** (1933), 295.

²⁾ Ber. **55** (1922), 3242; Z. anorg. u. allg. Chem. **143** (1925), 321; **215** (1933), 288.

³⁾ ROBERT SCHWARZ u. PAUL ROYEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **215** (1933), 288.

1. Das Verhalten der Silane in elektrischen Entladungen

Schon OGIER¹⁾ hat festgestellt, daß unter dem Einfluß der Funken- und der stillen elektrischen Entladung das Gemisch der Silane unter Bildung eines gelbbraunen Beschlages zersetzt wird. Bei ihm läßt das Verhältnis von Silicium zu Wasserstoff auf ungesättigten Charakter des entstehenden hochpolymeren Hydrides schließen. Entsprechende Versuche, die wir mit den durch fraktionierte Destillation erhaltenen einzelnen Gliedern der homologen Reihe von SiH_4 bis Si_3H_8 durchführten, ergaben bei Anwendung der stillen Entladung im Ozonisorator folgendes Bild:

Das Monosilan wird unter Bildung von Wasserstoff, Disilan und Spuren höherer Silane bei gleichzeitiger Abscheidung eines metallisch goldfarbenen Beschlages zersetzt. Die Entladung wurde solange fortgesetzt, bis alles Monosilan verbraucht war. Der zunächst gebildete Wasserstoff wurde gemessen und daraufhin mit Hilfe von 70%iger NaOH der feste Beschlag zersetzt. Der hierbei entwickelte Wasserstoff wird ermittelt und das in Lösung gegangene Silicium bestimmt. Das Verhältnis $\text{Si}:\text{H}$ war $= 1:1,2$. Bei Verwendung von Außenelektroden (Stanniolbelägen) im Abstand von etwa 5 cm bei 3 kV, d. h. bei gelinderer Einwirkung der elektrischen Entladung erhöhte sich das Verhältnis $\text{Si}:\text{H}$ auf $1:1,4$, dagegen sank es bei der Einwirkung der sehr kräftig wirkenden elektrodenlosen Ringentladung bis auf $1:1,2^2)$. Bei der Zersetzung von Trisilan durch die stille elektrische Entladung erhielten wir ein Produkt, das an der Luft leichter entzündlich war und bei dem das Verhältnis $\text{Si}:\text{H}$ $1:1,69$ betrug. Die Entstehung des Beschlages erfolgt hier sehr viel schneller und in besserer Ausbeute als beim Monosilan.

2. Das Verhalten der Silane bei der thermischen Zersetzung

Bei der thermischen Zersetzung von Silan tritt, wie schon A. STOCK³⁾ festgestellt hat, kein ungesättigtes Hydrid auf, vielmehr erfolgt hier der Zerfall unter Bildung von Silicium und Wasserstoff. Bei Verwendung höherer Silane treten neben diesen beiden Komponenten auch noch höhere und niedrigere Silane auf. Wir konnten dieses Versuchsergebnis bestätigen.

¹⁾ OGIER, Ann. chim. **20** (1880), 32.

²⁾ Die Versuche über die Einwirkung der elektrodenlosen Ringentladung auf SiH_4 und CH_4 wurden in Gemeinschaft mit G. FÜHR ausgeführt und sind in der Dissertation FÜHR, Frankfurt a/M. 1933 eingehend beschrieben. Hierin wird auch mitgeteilt, daß bei der Zersetzung des Methans ein fester ungesättigter Kohlenwasserstoff mit dem Verhältnis $\text{C}:\text{H} = 1:1,4$ entsteht.

³⁾ A. STOCK, Ber. **49** (1916), 111.

3. Einwirkung von ultraviolettem Licht

Was die Wirkung des ultravioletten Lichtes auf Silane angeht, so behaupteten D. BERTHELOT und H. GAUDECHON¹⁾ festgestellt zu haben, daß Monosilan im Quarzrohr durch das Licht einer Quecksilberlampe augenblicklich unter Bildung von Nebeln und Abscheidung brauner Flocken zersetzt wird. Diese Angabe können wir nicht bestätigen. Wir fanden, daß bei der Bestrahlung der Silane mit ultraviolettem Licht im Quarzrohr innerhalb von 6—7 Stunden keinerlei Veränderung zu beobachten ist. Zur Anwendung kamen die reinen Einzelglieder einschließlich der bei Raumtemperatur flüssigen Homologen und das Gemisch aller Silane.

Nach A. STOCK und Mitarbeitern²⁾ zerfallen die höheren gesättigten Silane bei monatelangem Stehen im Tageslicht bei Zimmertemperatur unter Abscheidung fester gelber Hydride, die in der Kälte gegen Wasser beständig sind, in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind und durch Natronlauge leicht unter Wasserstoffentwicklung zersetzt werden. Der entstehende Körper ist uneinheitlich, spaltet beim Stehen im Vakuum noch dauernd selbstentzündliches Siliciumhydrid ab und wird dabei ärmer an Wasserstoff. Die Analyse verschieden alter Proben ergab $\text{SiH}_{1,22}$, $\text{SiH}_{1,13}$, $\text{SiH}_{1,12}$. Ähnliche feste gelbe Hydride wurden von STOCK und SOMIESKI³⁾ aus SiH_3Cl und Kalium-Natriumlegierung erhalten. Bei der Umsetzung von Disilan mit Kalium-Natriumlegierung konnte ein Reaktionsprodukt erhalten werden, bei dem das Verhältnis auf 1:1,7 stieg.

Was die Eigenschaften der von uns im Elektrisator erhaltenen Zersetzungsprodukte betrifft, so handelt es sich um braune metallisch glänzende Blättchen, die in Natronlauge leicht löslich sind. Sie erweisen sich beständig gegen 30%iges Hydroperoxyd und Kaliumpermanganatlösung. Irgendwelche Lumineszenzerscheinungen, wie sie von H. KAUTSKY⁴⁾ und von A. STOCK⁵⁾ bei der Oxydation ungesättigter, aber zweifellos weniger stark polymerisierter Verbindungen ähnlichen Charakters festgestellt wurden, konnten bei der Einwirkung dieser Oxydationsmittel nicht beobachtet werden. Beim Aufbewahren geben sie langsam gesättigte gasförmige Siliciumhydride

¹⁾ D. BERTHELOT u. H. GAUDECHON, Compt. rend. 156 (1913), 1243.

²⁾ A. STOCK u. Mitarbeiter, Ber. 56 (1923), 1659.

³⁾ A. STOCK u. K. SOMIESKI, Ber. 54 (1921), 524.

⁴⁾ H. KAUTSKY, Z. anorg. u. allg. Chem. 117 (1921), 229.

⁵⁾ A. STOCK u. K. SOMIESKI, Ber. 56 (1923), 250.

ab und werden dabei wasserstoffärmer. Bei der Vercrackung ergab sich das folgende in der Tabelle 1 zusammengestellte Bild:

Tabelle 1
Vercrackung des Hydrides $\text{SiH}_{1,68}$

	I. Langsame Temperatursteigerung	II. Schnelle Temperatursteigerung
Einwaage	402,4 mg	504,0 mg
Gewichtsverlust	54,3 mg (13,49%)	126,1 mg (25%)
Bildung von H_2	4,25 mg	Spuren
Rest an Silanen	50,0 mg	126 mg
Davon SiH_4	22,5 mg (45,0%)	55,4 mg (43,9%)
„ Si_2H_6	15,3 mg (30,6%)	20,9 mg (16,7%)
Si_3H_8 und höher	12,2 mg (24,4%)	49,8 mg (39,5%)
Vercrackungsrückstand	$\text{Si} : \text{H} = 1 : 0,03$	$\text{Si} : \text{H} = 1 : 0,02$

Zur Anwendung gelangte ein Hydrid der Formel $\text{SiH}_{1,68}$. Erhitzt wurde bis 420° im I. Versuch mit langsamer Temperatursteigerung, wobei viel Wasserstoff und wenig Silane entstehen, im II. Versuch mit schneller Steigerung der Temperatur, wobei kaum Wasserstoff, dagegen viel Silane und zwar besonders die höheren gebildet wurden.

Gegenüber hydrolytischen Einflüssen erwies sich das Produkt sehr resistent. Mit 6 n-Salzsäure in einer Bombe bis auf 250° erhitzt, zeigte sich nur eine sehr schwache Wasserstoffentwicklung, die auf eine geringfügige Zersetzung, etwa nach $\text{SiH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 3\text{H}_2$ verlaufen dürfte. Kein anderes Ergebnis wurde mit Chlorwasserstoff in Isoamyläther und gewöhnlichem Äther erzielt.

4. Darstellung des Polysilens aus Calciummonosilicid

Da im Sinne der in der Einleitung gemachten Ausführungen das Hauptziel unserer Untersuchung die Isolierung eines ungesättigten Hydrides der Zusammensetzung SiH_2 bei der salzsauren Hydrolyse der Silicide bildete, verfolgten wir nunmehr den am nächsten liegenden und eindeutigsten Weg, nämlich die hydrolytische Zersetzung des Calciumsilicids CaSi . Dies erschien besonders im Hinblick auf die bereits geglückte Darstellung des Polygermens $(\text{GeH}_2)_x$ aus CaGe aussichtsvoll.

Das Calciumsilicid, dessen Existenz von L. WÖHLER¹⁾ bereits vor längerer Zeit nachgewiesen worden war, wurde folgendermaßen bereitet: Ein Gemisch von kristallisiertem Silicium (Präparat Merck), in der Kugelmühle aufs feinste gepulvert, und Calciumspänen im Verhältnis 2,5 — 3 Ca : 1 Si wurde im Eisenschiffchen im Vakuum in

¹⁾ L. WÖHLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **120** (1921), 52.

einen auf 1050° erhitzten Röhrenofen geschoben und hierin bis zum Aufglühen, das nach etwa 30 Sekunden einsetzte, gehalten. Das Produkt hatte die Zusammensetzung CaSi 46,1%, überschüssiges Ca 49,2%, FeSi 4,7%. Es gab mit Salzsäure keinen gelbgrünen Bodenkörper (Siloxen), war also frei von CaSi_2 . 5 g des Silicids wurden in einer geeigneten Zersetzungsapparatur in CO_2 -Atmosphäre im Laufe einer Stunde in 300 cm³ mit gasförmigem Chlorwasserstoff gesättigten absoluten Alkohol eingetragen. Die Flüssigkeit wurde hierbei lebhaft gerührt und von außen mit Wasser gekühlt. Nachdem die Wasserstoffentwicklung beim Stehen über Nacht beendet war, wurde der braungefärbte Bodenkörper von der überstehenden Lösung getrennt und unter CO_2 -Atmosphäre zuerst mit eiskaltem absolutem Alkohol, dann mit absolutem Äther bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Die überstehende Lösung war frei von Silicium, enthielt also keine gelösten Silane, dagegen das gesamte Calcium als Calciumchlorid. In ätherfeuchtem Zustand ist der Bodenkörper in Kohlendioxydatmosphäre haltbar, an der Luft entzündet er sich in trockenem Zustande und gibt ein graues aus Siliciumdioxyd und Eisensilicid bestehendes Verbrennungsprodukt, zugleich auch einen weißen Rauch von Siliciumdioxyd. Beim Schütteln mit Wasser entsteht nach einiger Zeit der bereits von WÖHLER und KAUTSKY beobachtete gelbe Körper. Mit verdünnten Mineralsäuren tritt langsame, mit konzentrierten etwas schnellere Entwicklung von Wasserstoff auf. Mit konzentrierter Schwefelsäure erfolgt gelegentlich explosionsartige Reaktion. Konzentrierte Salpetersäure zersetzt ihn unter Feuererscheinung und Bildung von Siliciumdioxyd. In verdünnten Läugen ist der Körper sehr leicht unter Wasserstoffentwicklung zu zersetzen, hierbei bleibt Eisensilicid zurück. Die Analyse wurde im Sinne der von KAUTSKY angegebenen Methode¹⁾ ausgeführt.

Beispiel: a) H_2 -Bestimmung:

Einwaage: 77,3 mg; mit NaOH entwickelt: 94,8 cm³ Wasserstoff (16°, 734 mm) = 7,77 mg H_2 entsprechend 83,5% des theoretischen Wertes für SiH_2 .

b) Si-Bestimmung:

Einwaage: 174,5 mg ergeben 215,6 mg SiO_2 .

Beim Abrauchen mit Flußsäure bleibt ein Rückstand (FeSi) von 2,4 mg. Im Filtrat der SiO_2 -Fällung sind noch 5,9 mg Fe_2O_3 nachzuweisen, die 4,4 mg SiO_2 (berechnet als FeSi) entsprechen. Mithin kommen auf 174,5 mg Einwaage 208,8 mg SiO_2 entsprechend 97,55 mg Si. 77,3 mg Einwaage entsprechen 43,2 mg Si und 46,3 mg

¹⁾ H. KAUTSKY, Z. anorg. u. allg. Chem. 117 (1921), 213.

SiH_2 . Diese müßten 9,31 mg H_2 entwickeln. Das Verhältnis $\text{Si} : \text{H}$ im Bodenkörper ist 1 : 1,67.

Andere Analysen ergaben ebenfalls stets ein um 1 : 1,67 liegendes Verhältnis. Die Abweichung von dem theoretisch zu erwartenden Werte 1 : 2, also der Formel SiH_2 , beruht auf der gleichzeitigen Bildung von Prosiloxan (SiH_2O), die auf das bei der Reaktion entstehende Wasser zurückzuführen ist. Es zeigte sich nämlich, daß in der alkoholischen Salzsäure infolge der wasserabspaltenden Wirkung des entstehenden Calciumchlorids eine Veresterung unter Bildung von Äthylechlorid und Wasser einsetzt. Dieses Wasser oxydiert einen Teil des Silens, wobei Wasserstoff frei wird. Hiermit erklärt sich auch die Tatsache, daß die Wasserstoffentwicklung bei der Zersetzung von Calciumsilicid mit absoluter alkoholischer Salzsäure auch nach 15 und mehr Stunden noch nicht vollständig aufhört.

Um diese Zersetzung des Silens durch Wasser ganz oder wenigstens auf ein Mindestmaß herabzudrücken, wurde in einer anderen Versuchsreihe die Umsetzung mit 100%iger Schwefelsäure, ätherischer Salzsäure und absolutem Eisessig durchzuführen versucht. Hierbei zeigte sich, daß 100%ige Schwefelsäure nach einigen Minuten, sobald die anfängliche Wasserstoffentwicklung nahezu aufgehört hatte, eine außerordentlich heftige Explosion herbeiführte, während mit ätherischer Salzsäure auch nach 24 Stunden keine Zersetzung des Silicids festzustellen war. Hiergegen führte die Zersetzung mit absolutem Eisessig zu einem Reaktionsprodukt $\text{SiH}_{1,82}$. Der Bodenkörper zeigt die gleichen Reaktionen wie der mit alkoholischer Salzsäure erhaltene. Da das bei der Reaktion gebildete Calciumacetat in Eisessig unlöslich ist, bleibt es dem Bodenkörper beigemengt, so daß er in diesem Falle eine graubraune Farbe annimmt.

Analysenbeispiel: a) H_2 -Bestimmung:

Einwaage: 913,6 mg; 80 cm³ (23°, 754 mm) = 6,58 mg H_2 = 91,5% des theoretischen Wertes für SiH_2 .

b) Si-Bestimmung:

Einwaage: 1,2058 g ergeben 100,7 mg SiO_2 .

Beim Abrauchen mit Flußsäure bleibt ein Rückstand (FeSi) von 2,2 mg. Im Filtrat der Kieselsäurefällung wurden 5,7 mg Fe_2O_3 gefunden, die 4,3 mg SiO_2 entsprechen. Es kommen auf 1,2058 g 94,2 mg SiO_2 und auf 0,9136 g Einwaage 71,4 mg SiO_2 = 35,8 mg SiH_2 . Ergebnis: $\text{Si} : \text{H} = 1 : 1,83$. Eine zweite Bestimmung ergab das Verhältnis 1 : 1,81. Die Tatsache, daß das Verhältnis $\text{Si} : \text{H} = 1 : 2$ auch hier nicht ganz erreicht wird, ist so zu erklären, daß die geringen im Eisessig noch enthaltenen Mengen von Wasser eine Reaktion mit

dem Hydrid unter Bildung von Prosiloxan eingehen. Immerhin läßt das erreichte Verhältnis keinen Zweifel an der Zusammensetzung des Polysilens als SiH_2 . Als weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Formel sei noch folgender Versuch angeführt:

Wir verfolgten den quantitativen Verlauf der Zersetzung von CaSi in absoluter alkoholischer Salzsäure. Hier verläuft im Gegensatz zu Eisessig die Reaktion sehr schnell, und es war nach der Gleichung $\text{CaSi} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{SiH}_2$ nur soviel freier Wasserstoff zu erwarten, als dem überschüssigen Calcium entspricht. Da man bei der gleichen Versuchsanordnung, wie oben beschrieben, deutlich den Zeitpunkt erkennt, an dem das überschüssige Calcium zersetzt ist und die nur noch sehr schwache Wasserstoffentwicklung einsetzt, die auf die Hydrolyse des Polysilens zurückzuführen ist, konnte auf dieser Grundlage die gefundene mit der berechneten Wasserstoffmenge verglichen werden. Es wurden während 15 Minuten 653,2 mg CaSi in absoluter alkoholischer Salzsäure eingetragen und 205 cm^3 (23° , 751 mm) Wasserstoff = 16,75 mg H_2 erhalten. Die auf Grund der Analyse des Ausgangsmaterials (49,2% überschüssiges Ca) zu erwartende Menge H_2 beträgt 15,99 mg. In einem anderen Versuch wurden statt der berechneten Menge von 29,0 mg H_2 30,2 mg gefunden.

5. Eigenschaften des Polysilens

Im Vordergrund des Interesses stand für uns die Frage, ob das Polysilen befähigt ist, unter Bildung der gesättigten Silane zu zerfallen. Dies ist bei der Vercrackung in der Tat der Fall. Das Hydrid wurde bei diesen Versuchen wiederum durch Zersetzung des Calciumsilicids mit alkoholischer Salzsäure dargestellt, um eine Störung der Vercrackung durch das bei dem Arbeiten mit Eisessig entstehende Calciumacetat zu vermeiden. Das Ergebnis, wiederum einmal bei langsamer, das andere Mal bei schneller Temperatursteigerung bis auf 380° , ergibt sich aus der nachstehenden Tabelle.

Tabelle 2
Vercrackung des Polysilens

	I. Langsame Temperatursteigerung	II. Schnelle Temperatursteigerung
Einwaage	484,1 mg	474,4 mg
Gewichtsverlust . . .	75,7 mg = 15,6%	70,2 mg = 14,8%
Bildung von H_2 . . .	2,7 mg	Spuren
Silane	73 mg = 15,1%	70,2 mg
Davon SiH_4	17,83 mg = 24,4%	27,38 mg = 39,0%
„ Si_2H_6	6,84 mg = 9,1%	11,06 mg = 15,8%
Si_3H_8 und höher . . .	48,33 mg = 63,8%	31,76 mg = 45,2%

Beim Vergleich der Resultate fällt auf, daß bei schneller Temperatursteigerung die Ausbeute an Mono- und Disilan höher wird auf Kosten der höheren Silane, d. h. die Ketten brechen in kleinere Bruchstücke auseinander, ohne daß Wasserstoff frei wird.

Bei dem analogen Germaniumhydrid $(\text{GeH}_2)_x$ liegen die Verhältnisse ähnlich. Hier tritt sogar bei schneller Temperatursteigerung ein explosionsartiger Zerfall ein. Wir haben in Tabelle 3 die Ergebnisse der Verackung der ungesättigten Hydride des Siliciums und Germaniums einander gegenübergestellt und zwar unter Berücksichtigung sowohl des Silens aus Calciumsilicid, als auch des bei der elektrischen Entladung gewonnenen Produktes $\text{SiH}_{1,68}$. Das aus dem Silicid gewonnene Silen gibt erheblich bessere Ausbeute an höheren Silanen, woraus zu schließen ist, daß die Ketten länger sind, da sie leichter in große Bruchstücke zerfallen. Abgesehen vom Polymerisationsgrad aber sind die Ausbeuten an Silanen in hohem Maße von äußeren Bedingungen, nämlich der Geschwindigkeit der Temperatursteigerung und dem mehr oder weniger schnellen Wegführen der Silane aus dem Gebiet der hohen Temperatur abhängig.

Tabelle 3

	Gesamtgewichtsverlust		Gesamtausbeute an Silan bzw. German		Davon SiH_4 bzw. GeH_4		Si_2H_6 bzw. Ge_2H_6		Höhere Silane bzw. Germane	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
	in %		in %		in %		in %		in %	
$(\text{SiH}_{1,67})_x$ aus CaSi	15,6	14,8	15,1	14,8	24,4	39,0	9,1	15,8	63,8	45,2
$(\text{SiH}_{1,68})_x$ aus Silanen durch Entlad. . . .	13,5	25	12,4	25	45	43,9	30,6	16,7	24,4	39,5
$(\text{GeH}_2)_x$ ¹⁾	15,3	Explosion	—	—	38,7	—	31,6	—	~10	—

a langsame, b schnelle Temperatursteigerung

Während sich bei der Verackung das SiH_2 und das GeH_2 prinzipiell gleich verhalten, tritt ein bemerkenswerter Unterschied bei der Reaktion mit wäßriger Salzsäure zutage. Wir erwarteten, daß das Siliciumhydrid in gleicher Weise wie das Germaniumhydrid mit Säuren unter Bildung der normalen Silane reagieren würde, mußten jedoch feststellen, daß weder unter normalem Druck in der

¹⁾ Nach P. ROYEN u. R. SCHWARZ, Die Eigenschaften des Polygermens, Z. anorg. u. allg. Chem. **215** (1933), 308.

Siedehitze, noch bei gesteigerter Temperatur im Bombenrohr bis auf 200° eine derartige Umsetzung erfolgte. Es entstanden hierbei vielmehr stets beträchtliche Mengen von Wasserstoff. In Übereinstimmung mit diesem Befunde steht, daß auch der bei der Zersetzung von Magnesiumsilicid Mg_2Si entstehende Bodenkörper, der nach unseren früheren Untersuchungen¹⁾ ebenfalls das Hydrid $(\text{SiH}_2)_x$ enthält, von Salzsäure kaum oder gar nicht angegriffen wird. Die beobachtete lebhaftere Wasserstoffentwicklung muß auf einer Hydrolyse nach $\text{SiH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 3\text{H}_2$ beruhen. Diese Reaktion ist wieder einmal ein Beweis dafür, daß in der Chemie des Siliciums alle Reaktionen das Bestreben haben, unter Bildung des stabilsten Endproduktes, nämlich des Siliciumdioxids, zu verlaufen. Beim Germanium verläuft die entsprechende Reaktion dank der Existenz der Germanium(2)-Verbindungen nach der Gleichung $(\text{GeH}_2)_x = \text{GeCl}_2 + \text{GeH}_4 + \text{Ge}_2\text{H}_6 + \dots \text{H}_2$. Hier wird also der Wasserstoff nur teilweise frei, während der Rest zur Selbsthydrierung der GeH_2 -Gruppen verbraucht wird. Dieser Vorgang wird beim Silicium in wäßrigem Medium vollkommen durch die Oxydationsreaktion zurückgedrängt. Lediglich dann, wenn das Polysilen in statu nascendi in niedrigmolekularer Form vorliegt, entstehen nach unserer Feststellung (nämlich aus CaSi mit wäßriger Salzsäure) die gesättigten Silane, deren Bildung durch das von uns früher aufgestellte und experimentell begründete Reaktionsschema $(\text{SiH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SiH}_4 + \text{SiH}_2\text{O}$ zu erklären ist.

Zusammenfassung

1. Bei der Zersetzung der gesättigten Silane in der stillen und in der elektrodenlosen Ringentladung entstehen hochpolymere feste Hydride von ungesättigtem Charakter, deren Zusammensetzung je nach den Versuchsbedingungen zwischen $\text{SiH}_{1,2}$ und $\text{SiH}_{1,7}$ schwankt. Die Eigenschaften dieser Hydride werden beschrieben.

2. Ein als einheitlicher Körper anzusprechendes Hydrid der Formel $(\text{SiH}_2)_x$, das Polysilen, wird bei der Zersetzung von CaSi durch Eisessig oder absolute alkoholische Salzsäure erhalten. Die Verbindung besitzt hellbraune Farbe, ist an der Luft selbstentzündlich und wird durch Mineralsäuren unter Entwicklung von Wasserstoff ohne Bildung gesättigter Silane zersetzt. Lebhafter erfolgt diese Zersetzung mit Alkalilauge. Beim Erhitzen im Vakuum (Ver-

¹⁾ R. SCHWARZ u. TH. HOEFER, Z. anorg. u. allg. Chem. **143** (1925), 321.

crackung) entsteht aus ihm die Reihe der gesättigten Silane. Der Verlauf dieser Reaktion wird quantitativ verfolgt. Bei der Hydrolyse des Calciummonosilicids in wäßrigem Medium entsteht die Reihe der gesättigten Silane. Bei dieser Reaktion tritt das Silen in niedrigmolekularer Form als Zwischenglied auf.

3. Es wird das Verhalten des Polysilens mit dem des Polygermens $(\text{GeH}_2)_x$ verglichen und auf einen charakteristischen Unterschied zwischen der Silicium- und Germaniumverbindung hingewiesen.

Königsberg (Pr.), *Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Dezember 1934.

Über Polysäuren

Von E. H. RIESENFELD und M. TOBIANK

Mit 46 Figuren im Text

In der Lehre von der Konstitution der Iso- und Heteropolysäuren und ihrer Salze hat man es bisher meist bewußt vermieden, Einzelheiten über die Atomanordnung in der Molekel anzugeben in dem Bedenken, damit den Boden der Erfahrungstatsachen zu verlassen. Hiervon ist zum ersten Male PAULING¹⁾ abgegangen, der eine Regel aufstellte, die gestattet, ins einzelne gehende, plastische Bilder von der Anordnung der Atome zu geben.

Er ging von der Vorstellung aus, daß die Säurebildner aller Iso- und Heteropolysäuren positive Ionen sind, die von so vielen negativ geladenen Sauerstoffionen umgeben sind, daß die Gesamtladung jedes Bausteins, der im folgenden Anionenradikal oder kurz Radikal genannt wird, negativ ist. Die Anionenradikale sind entweder, entsprechend der Koordinationszahl 4, Tetraeder oder, entsprechend der Koordinationszahl 6, Oktaeder. Würfel, die durch die Koordinationszahl 8 bedingt sein würden, sind als Anionenradikale bisher nicht beobachtet worden. Im Kern jedes Radikals steht das Stammion, an allen Ecken der Radikale sitzen Sauerstoffionen. Diese Anionenradikale lagern sich zu Gruppen, Ringen oder Bändern zusammen, welche die Polysäureanionen bilden. Die PAULING'sche Regel besagt nun, daß diese Zusammenlagerung wegen der starken elektrischen Ladungen der Radikale immer nur an den Ecken der Radikale erfolgt, aber niemals so, daß sich Kanten oder Flächen berühren.

Diese Regel, die sich bei der Aufklärung der Konstitution der Polysilikate aufs beste bewährt hat, wird den folgenden Betrachtungen zugrunde gelegt. Verworfen aber wird das von PAULING in die chemische Konstitutionslehre neu eingeführte Käfigprinzip, die Annahme, daß eine Anionengruppe frei in einem Käfig von Neutralgruppen schweben könne. Dieses Bild ist der Elektrostatik

¹⁾ L. PAULING, Journ. Am. chem. Soc. **51** (1929), 1010 u. 2868.

entnommen, in der es allerdings möglich ist, eine elektrisch geladene Kugel in der Mitte symmetrisch gebauter Systeme schwebend zu erhalten. Analoge Atomanordnungen wären in der Chemie vielleicht möglich. Die Tatsache aber, daß bisher weder in der anorganischen noch in der organischen Chemie Fälle bekannt geworden sind, die sich durch dieses Bild besser als in der bisherigen Weise erklären lassen, spricht gegen diese Annahme. Auch der Molekelbau der wenigen Polysäuren, zu deren Erklärung PAULING das neue Bild geschaffen hat, kann durch die geläufigen Vorstellungen befriedigend beschrieben werden.

Bei der Aufstellung von Konstitutionsformeln für die Polysäuren unter Befolgung der PAULING'schen Regel liegt eine große Schwierigkeit darin, daß es unbestimmt gelassen ist, ob Tetraeder oder Oktaeder die Radikale der Polysäureanionen bilden. Ein planloses Probieren ist unbefriedigend, da es immer im Ungewissen läßt, ob nicht von den zahlreichen Aufbaumöglichkeiten zufällig die wahrscheinlichste übersehen wurde.

Es wurde daher nach einem einfachen Verfahren gesucht, das aus der Formel des Anions ohne weiteres die möglichen Anordnungen zu berechnen gestattet. Dann ist es in den meisten Fällen eine leichte Aufgabe, aus diesen die einfachste und damit wahrscheinlichste Anordnung herauszusuchen.

Diejenigen Punkte, an denen 2 Radikale zusammenstoßen, an denen also O-Atome stehen, die zwei Anionenradikalen gemeinsam sind, heißen Bindestellen. Nennt man die Zahl der Stammionen im komplexen Anion m , die Zahl der Sauerstoffionen o , die Zahl der Oktaeder a und die der Bindestellen b , so ist die Zahl der Tetraeder im Komplex $m - a$. Ferner besteht, wie man leicht einsieht, die Beziehung

$$6a + 4(m - a) - b = o,$$

$$2a - b = o - 4m.$$

Setzt man

$$4m - o = c,$$

so wird

$$a = \frac{b - c}{2}, \quad b = 2a + c.$$

Für b bestehen noch folgende vier Bedingungen. Damit in obiger Gleichung a nicht negativ wird, muß

$$b \geq c,$$

und damit überhaupt ein Zusammenhang der Radikale im Anion möglich ist, muß

$$b \geq m - 1$$

sein. Dies ist die untere Grenze. Die obere Grenze von b ist durch die Zahl der Bindestellen in der dichtesten Kugelpackung gegeben. Ersetzt man alle Anionenradikale durch Kugeln gleichen Durchmessers und bezeichnet die Zahl der Bindestellen bei der dichtesten Kugelpackung dieser Kugeln mit p , so ist


$$b \leq p.$$

Endlich muß, wenn o gerade ist, auch b gerade und, wenn o ungerade ist, auch b ungerade sein, also

$$b = o - 2n,$$

wobei n jede ganze Zahl sein kann. Dadurch ist die Zahl der möglichen Werte für b und damit auch die der möglichen Werte von a so eingeschränkt, daß man alle noch verbleibenden Möglichkeiten leicht überblicken kann. Die Zahlenwerte für m , o , a , b und c werden im folgenden als die Kennzahlen der Polysäureanionen bezeichnet.

Zur schnellen und übersichtlichen Beschreibung der so gefundenen Konstitution erwies sich eine flächenhafte Darstellung günstig, bei der für die Anionenradikale die folgenden Symbole verwandt wurden. Die Tetraeder $[EO_4]$, wobei E jedes beliebige Element

sein kann, werden durch \triangle und die Oktaeder $[EO_6]$ durch  wieder-

gegeben. Das gleichseitige Dreieck deutet die Grundfläche und der Punkt in der Mitte die Spitze des Tetraeders an. Vom Oktaeder ist die Grundfläche, auf der beiderseits die vierseitigen Pyramiden aufsitzen, und die Achse, welche die Spitzen der Pyramiden verbindet, soweit sie nicht durch die Grundfläche verdeckt ist, ausgezeichnet. Der dicke Strich soll die Vorderkante des Oktaeders kennzeichnen. Schließen sich mehrere Oktaeder mit ihren diagonal gegenüberliegenden Ecken zu einem Ring zusammen, so

werden die Oktaeder  gezeichnet, wobei die beiden dicken Linien die an der Außenseite des Ringes und die beiden dünnen Linien die an der Innenseite des Ringes liegenden Oktaederkanten bedeuten. Damit sich die Anionenradikale bei flächenhafter Darstellung nicht überdecken, wird das Bild, wenn erforderlich, auseinandergezogen, und es werden die sich im Modell berührenden Ecken durch verbunden.

Im folgenden wird zunächst diese Berechnungs- und Zeichnungsart an einigen Beispielen erklärt.

Dichromate: Anion $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{-\text{II}}$; Kennzahlen $m = 2$, $o = 7$, $a = 0$, $b = 1$, $c = 1$ (Fig. 1).

6 Molybdo-Perjodate: Anion $[\text{JMo}_6\text{O}_{24}]^{-\text{V}}$; Kennzahlen $m = 7$, $o = 24$, $a = 1$, $b = 6$, $c = 4$ (Fig. 2). Für $b = 8$, 10 oder 12 er-

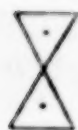


Fig. 1

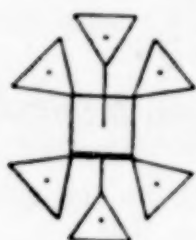


Fig. 2

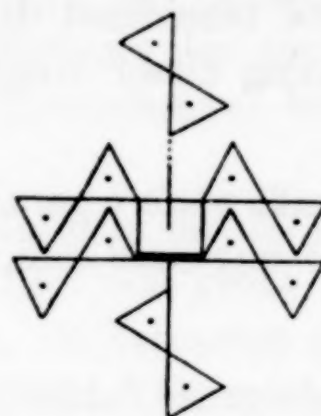


Fig. 3

hält man keine oder keine symmetrische Konstitution.

Konstitutionsformel: $[\text{J}(\text{MoO}_4)_6]^{-\text{V}}$.

12 Molybdo-Phosphate: Anion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{42}]^{-\text{VII}}$; Kennzahlen $m = 13$, $o = 42$, $a = 1$, $b = 12$, $c = 10$ (Fig. 3). Für $b = 14$, 16, 18 . . . erhält man keine oder keine so symmetrische Konstitution.

Konstitutionsformel: $[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]^{-\text{VII}}$.

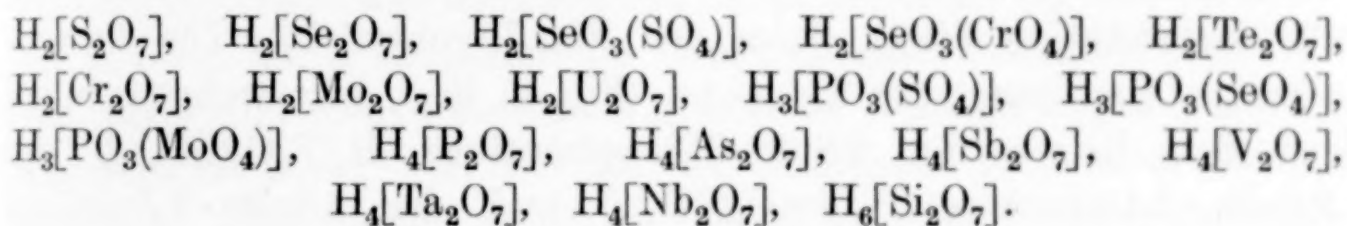
Durchmustert man nach diesen Gesichtspunkten die Zusammensetzung und Eigenschaften der Iso- und Heteropolysäuren und ihrer Salze, so sieht man, daß sich ihr Aufbau ganz unabhängig von der Wertigkeit der Säurebildner durch die gleichen Konstitutionsbilder beschreiben läßt. Diese sind in den meisten Fällen so regelmäßig, daß kaum ein Zweifel sein kann, daß die gefundene Konstitution die richtige ist. In einigen Fällen, in denen verschiedene Konstitutionsbilder etwa die gleiche Symmetrie aufweisen, sind auch Isomerien bekannt. Daneben gibt es Fälle, in denen mehrere Atomgruppierungen möglich erscheinen, aber bisher keine Isomerieerscheinung aufgefunden wurde. Auch läßt sich aus der Analogie mit anderen Elementen die Existenz vieler Polysäuren voraussehen, die bisher nicht dargestellt sind. Gerade auf diese Punkte, in denen, wenn die Grundlage richtig ist, die weitere Forschung ansetzen muß, wird besonders aufmerksam gemacht werden. Hingegen darf man nicht erwarten, daß diese rein systematischen Betrachtungen in den zahlreichen Fällen, in denen, besonders bei den Isopolysäuren, die Formulierung strittig ist, einen Ausschlag zugunsten der einen oder anderen Formel erbringen können.

Es wird daher in solchen Fällen für jede der experimentell hinreichend gestützten Formeln das Konstitutionsbild aufgestellt. Einen wesentlichen Beitrag zur späteren Entscheidung bringen die folgenden Betrachtungen immerhin in den Fällen, in denen eines der strittigen Konstitutionsbilder sehr unsymmetrisch ausfällt.

1. Polysäuren aus Tetraeder-Gruppen

Bei den am einfachsten zusammengesetzten Säuren ist die hier vorgeschlagene Konstitutionsformel schon ziemlich allgemein angenommen. Diese Säuren sind nur deshalb mit aufgenommen, damit deutlich wird, daß die obige Regel auch für diese einfachen Verbindungen gilt.

Die Pyrosäuren und die ihnen analog zusammengesetzten Heteropolysäuren bilden ein Doppeltetraeder (Fig. 1), denn sie haben, wie schon S. 290 angegeben wurde, die Kennzahlen $m = 2$, $o = 7$, $a = 0$, $b = 1$, $c = 1$. Hierher gehören die Salze der folgenden Säuren:



Bei diesen Komplexsäuren ist nur diese eine Anordnung möglich. Die ihnen eigentümliche Atomgruppierung, das Doppeltetraeder $[\text{E}_2\text{O}_7]$, ist ein in zahlreichen Polysäureanionen vorkommender Radikalkomplex.

Wird das Anion aus 3 Tetraedern gebildet, so bestehen 2 Konstitutionsmöglichkeiten, für die Beispiele bekannt sind. Die 3 Tetraeder können durch 2 Bindestellen verknüpft sein (Fig. 4), dann

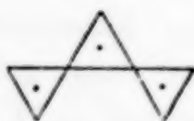


Fig. 4



Fig. 5

lauten die Kennzahlen: $m = 3$, $o = 10$, $a = 0$, $b = 2$, $c = 2$. Beispiele für diese Anionenkonstitution sind die Salze (Me bedeutet ein einwertiges Metall): $\text{Me}_2[\text{Cr}_3\text{O}_{10}]$, $\text{Me}_2[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]$, $\text{Me}_3[\text{PO}_2(\text{MoO}_4)_2]$, $\text{Me}_3[\text{AsO}_2(\text{CrO}_4)_2]$, $\text{Me}_5[\text{P}_3\text{O}_{10}]$, $\text{Me}_8[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$. Auch diesen Radikalkomplex, das Dreifachtetraeder $[\text{E}_3\text{O}_{10}]$, werden wir in einigen kompliziert zusammengesetzten Polysäuren wiederfinden. Die zweite Anordnungsmöglichkeit ist die, daß die 3 Tetraeder einen Ring bilden (Fig. 5). Dann hat das Anion die Kennzahlen $m = 3$, $o = 9$,

$a = 0$, $b = 3$, $c = 3$. Diese Konstitution haben die Salze $\text{Me}_3[\text{V}_3\text{O}_9]$, $\text{Me}_6[\text{Si}_3\text{O}_9]$, $\text{Me}_2[\text{ZrO}_2(\text{S}_2\text{O}_7)]$.

Bei den aus 4 Tetraedern aufgebauten Anionen sind 3 symmetrische Anordnungen möglich. Beträgt die Zahl der Bindestellen 3, so können die Tetraeder entweder eine 4-gliedrige Kette bilden (Fig. 6) oder um ein in der Mitte stehendes Tetraeder herumgelagert sein (Fig. 7). Beiden Anordnungen entsprechen die Kennzahlen $m = 4$, $o = 13$, $a = 3$, $b = 3$, $c = 3$. Bei den Salzen der 3 Molybdo-Arsensäure $\text{H}_3[\text{AsO}(\text{MoO}_4)_3]$ und der 3 Chromo-Titansäure $\text{H}_4[\text{TiO}(\text{CrO}_4)_3]$

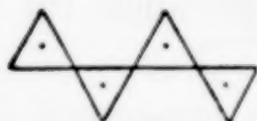


Fig. 6



Fig. 7

kann kein Zweifel bestehen, daß die drei gleichen Mo- bzw. Cr-Tetraeder um das As- bzw. Ti-Tetraeder herum gruppiert sind, daß also die Konstitution dieser Salze der Fig. 7 entspricht. Die kettenförmige Anordnung der Tetraeder (Fig. 6) liegt sehr wahrscheinlich bei den Salzen der 2 Sulfo-2 Phosphorsäure $\text{H}_2[\text{P}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_2]$, der 2 Sulfo-2 Arsensäure $\text{H}_2[\text{As}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_2]$ und der 2 Sulfo-2 Jodsäure $\text{H}_2[\text{J}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_2]$ vor. Denn bei diesen Säuren sind je 2 Tetraeder zweier verschiedener Stammionen im Säureanion vorhanden.

Jede der 3 Säuren könnte in 3 isomeren Formen vorkommen, je nachdem ob beide SO_4 -Radikale, ob ein SO_4 -Radikal oder ob kein SO_4 -Radikal an den Enden der Kette stehen. Wahrscheinlich ist nur die Anordnung beständig, bei der die beiden SO_4 -Radikale die Enden der Kette bilden. Denn da die Schwefelatome $+ \text{VI}$, die anderen Atome aber $+ \text{V}$ Ladungen haben, so besitzen bei dieser Konstitution alle 4 Tetraeder die gleiche Ladung $- \text{I}$. Als Beispiel diene die 2 Sulfo-2 Phosphorsäure. Die Sauerstoffatome verteilen sich dann in folgender Weise auf die 4 Tetraeder: $\text{SO}_{3\frac{1}{2}}$, PO_3 , PO_3 , $\text{SO}_{3\frac{1}{2}}$. Ständen aber die Schwefelatome in der Mitte, so besäßen, da die 4 Tetraeder dann gebildet würden von $\text{PO}_{3\frac{1}{2}}$, SO_3 , SO_3 , $\text{PO}_{3\frac{1}{2}}$, die Endtetraeder die Ladung $- \text{II}$ und die mittleren Tetraeder aber die Ladung 0. Stünde nur 1 SO_4 -Radikal am Ende der Kette, so wäre die Ladungsverteilung noch ungleichmäßiger, denn die 4 Tetraeder wären dann $\text{SO}_{3\frac{1}{2}}$, PO_3 , SO_3 , $\text{PO}_{3\frac{1}{2}}$ und ihre Ladungen betrügen $- \text{I}$, $- \text{I}$, 0, $- \text{II}$.

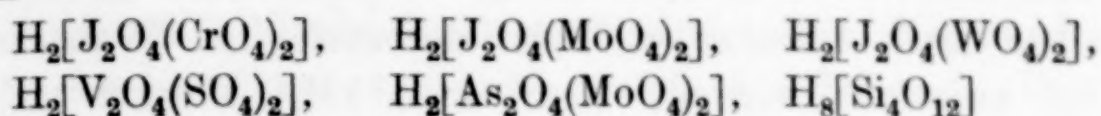


Fig. 8

Endlich sind zahlreiche Salze bekannt, bei denen es ungewiß ist, ob man ihnen die Gruppen- oder die Kettenkonstitution zuschreiben soll. Das sind die Salze der folgenden Säuren: $\text{H}_2[\text{Cr}_4\text{O}_{13}]$, $\text{H}_2[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]$, $\text{H}_6[\text{P}_4\text{O}_{13}]$ und $\text{H}_6[\text{V}_4\text{O}_{13}]$.

Berühren sich die 4 Tetraeder mit 4 Bindestellen, so bilden sie einen Ring (Fig. 8). Die Säureanionen dieser Konstitution haben die

Kennzahlen $m = 4$, $o = 12$, $a = 0$, $b = 4$, $c = 4$. Die Salze der Säuren



haben diese Konstitution. Diese besonders stabile Anordnung findet sich also, wie zu erwarten, am häufigsten.

Es ist von den komplexen Amminen und den ebenso konstituierten Aquosalzen her bekannt, daß Komplexgruppen die Neigung haben, sich um eine Zentralgruppe herum zu gruppieren, und daß die Bildung langer Ketten, wie sie früher von BLOMSTRAND und WÜRTZ angenommen wurde, niemals nachgewiesen werden konnte. Wir haben daher auch zu erwarten, daß bei den Polysäuren lange Tetraederketten, wie sie ursprünglich ULLIK¹⁾ angenommen hat, unbeständig sind und zu zentrisch gebauten Tetraedergruppen umgelagert werden. Bei den aus 4 Tetraedern gebildeten Anionen läßt sich, wie gezeigt, bei einigen Salzen ihre Konstitution durch Annahme der Kettenformel, bei anderen durch Annahme der Gruppenformel besser erklären. Bei den aus 5 und mehr Tetraedern gebildeten Anionen liegen keine Erscheinungen mehr vor, die für die Annahme gestreckter Ketten sprechen. Wir werden daher bei der Besprechung dieser Anionengruppen die Möglichkeit dieser Anordnung nicht weiter erörtern und uns auf die anderen Gruppierungsmöglichkeiten beschränken.

Bei den aus 5 Tetraedern gebildeten Anionen sind aus Symmetriegründen nur die durch Fig. 9 und Fig. 10 gekennzeichneten

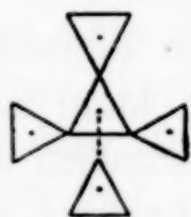


Fig. 9



Fig. 10

Anordnungen beständig. Das Anion $[\text{E}_5\text{O}_{16}]$ hat die Kennzahlen $m = 5$, $o = 16$, $a = 0$, $b = 4$, $c = 4$. Salze dieser Konstitution (Fig. 9) kennt man bei den Säuren $\text{H}_3[\text{P}(\text{CrO}_4)_4]$ und $\text{H}_7[\text{V}_5\text{O}_{16}]$ ²⁾. Das Anion $[\text{E}_5\text{O}_{15}]$ hat die Kennzahlen $m = 5$, $o = 15$, $a = 0$, $b = 5$, $c = 5$. Diesen ringförmigen Bau (Fig. 10) hat das von JANDER und JAHR²⁾ dargestellte 5 Vanadat $\text{K}_2(\text{VO})[\text{V}_5\text{O}_{15}]$. Auch die von ihnen

¹⁾ Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften in Wien, Math.-Naturw. Klasse 60, 2 (1869), 318.

²⁾ G. JANDER u. K. F. JAHR, Z. anorg. u. allg. Chem. 220 (1934), 201.

dargestellten sauren Kalium-5 Vanadate $K_2H_5[V_5O_{16}]$ und $K_3H_4[V_5O_{16}]$, denen man nach JANDER die der Fig. 9 entsprechende Konstitution zuschreiben muß, könnten als Salze der cyclischen 5 Vanadinsäure $H_5[V_5O_{15}]$ aufgefaßt werden, wenn man 1 H_2O -Molekel mehr als Kristallwasser ansieht.

Besteht das Polysäureanion aus 6 Tetraedern, so gibt es 2 symmetrische Lagerungsmöglichkeiten, für die experimentelle Belege bekannt sind. Den sperrigstmöglichen Bau besitzen die Anionen mit 5 Bindestellen (Fig. 11). Das Anion dieser Verbindungen hat die Kennzahlen $m = 6$, $o = 19$, $a = 0$, $b = 5$, $c = 5$. Die 6 Niobate $Me_8[Nb_2O_3(NbO_4)_4]$ und die 6 Tantalate $Me_8[Ta_2O_3(TaO_4)_4]$ gehören hierher.



Fig. 11

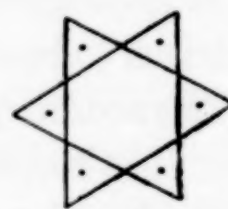


Fig. 12

Bei den Anionen, die eine Bindestelle mehr besitzen, muß man ringförmige Bindung annehmen (Fig. 12). Sie haben die Kennzahlen $m = 6$, $o = 18$, $a = 0$, $b = 6$, $c = 6$. Diese Konstitutionsformel wird man den Salzen der 6 Kieselsäure $H_{12}[(SiO_3)_6]$ und der 6 Niobsäure $H_6[(NbO_3)_6]$ zuschreiben¹⁾.

Die im Vorhergehenden besprochenen Polysäuren waren so einfach zusammengesetzt, daß die hier aufgestellten Konstitutionsformeln recht wahrscheinlich sind. Bei den folgenden, aus mehr als 6 Radikalen bestehenden Polysäuren kann man zweifelhaft sein, ob die Annahme, daß sie nur aus Tetraedern aufgebaut sind, noch gerechtfertigt ist. Macht man diese Annahme, so kommt man für die von JANDER und JAHR²⁾ gefundene 8 Vanadinsäure $H_6[H_4V_8O_{25}]$ zu folgendem Ergebnis. Als eine Diaquosäure kann man diese Säure nicht auffassen, denn es läßt sich für eine solche kein einfaches Formelbild finden. Nimmt man aber für das Säureanion die Formel

¹⁾ Wenn überhaupt eine 6 Vanadinsäure existiert, was nach den oben angeführten Arbeiten von JANDER u. JAHR nahezu ausgeschlossen ist, so müßte sie die den obigen Polysäuren analoge Formel $H_6[(VO_3)_6]$ haben. Eine 6 Vanadinsäure $H_4[H_2(VO_3)_6]$ kann es schon deshalb nicht geben, weil sich kein einfaches Strukturbild für eine solche Säure finden läßt.

²⁾ G. JANDER u. K. F. JAHR, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 49; 212 (1933), 1.

$[\text{V}_8\text{O}_{25}]^{-x}$ an, so kann das komplexe Anion, wie Fig. 13 zeigt, aus einem $[\text{V}_2\text{O}_7]$ -Doppeltetraeder bestehen, dessen freie Sauerstoffionen durch $[\text{VO}_4]$ -Tetraeder ersetzt sind. Die Kennzahlen der 8 Vanadinsäure sind $m = 8$, $o = 25$, $a = 0$, $b = 7$, $c = 7$. Ihre Konstitutionsformel ist $\text{H}_{10}[\text{V}_2\text{O}(\text{VO}_4)_6]$.

Man kann annehmen, daß das Anion der von ROSENHEIM und seinen Mitarbeitern¹⁾ dargestellten gelben 12 Molybdo-Pyrophosphate $[\text{P}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_{43}]^{-1v}$ ganz ähnlich gebaut ist (Fig. 14). Alle freien Sauerstoffionen des Zentraldoppeltetraeders sind durch Doppeltetraeder ersetzt.

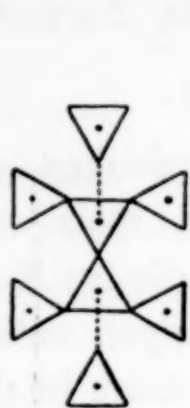


Fig. 13

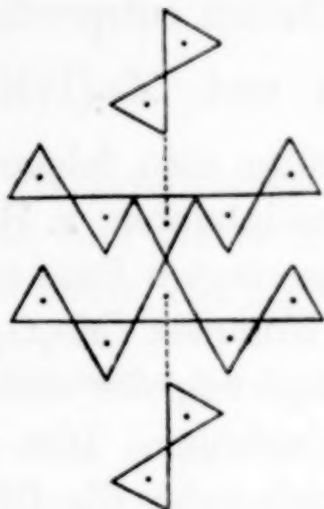


Fig. 14

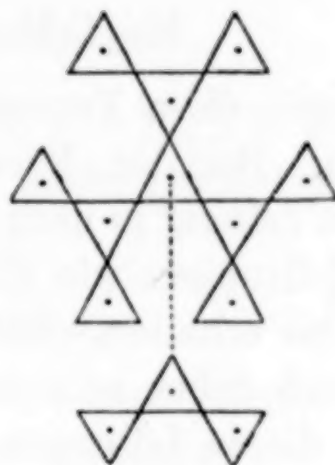


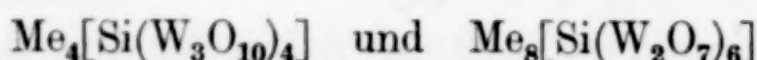
Fig. 15

Die Kennzahlen $m = 14$, $o = 43$, $a = 0$, $b = 13$, $c = 13$ führen zu dieser Konstitution, die man $\text{Me}_4[\text{P}_2\text{O}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ schreiben muß. Die Tatsache, daß diese Pyrophosphate eine Grenzreihe bilden, d. h. daß es bei ihnen — im Gegensatz zu den Phosphaten — in keiner Weise gelingt, mehr als 6 Mo auf 1 P in die Molekel einzulagern, und die gelbe Farbe dieser Verbindungen sprechen sehr zugunsten dieser Formel. Wir finden nämlich bei den Polymolybdaten, daß oft die Verbindungen gelb sind, wenn die Konstitutionsformel das Vorhandensein von $[\text{Mo}_2\text{O}_7]$ -Doppeltetraedern erweist.

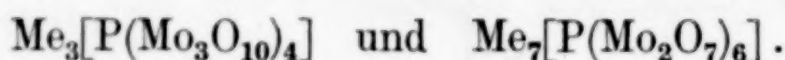
Für die ebenfalls sehr symmetrische Anordnung, bei der alle 4 Bindestellen des Zentraltetraeders durch Dreifachtetraeder abgesättigt sind, wie es Fig. 15 zeigt, finden sich zahlreiche Beispiele. Die Kennzahlen dieser Verbindungen sind $m = 13$, $o = 40$, $a = 0$, $b = 12$, $c = 12$. Eine solche Konstitution haben die 12 Molybdo- und 12 Wolframo-Borate, -Silikate und -Phosphate, also die Salze der Säuren $\text{H}_5[\text{B}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$, $\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$, $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$, $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ und $\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$. Diese Konstitution kommt den von M^{r} und

¹⁾ A. ROSENHEIM u. M. SCHAPIRO, Z. anorg. u. allg. Chem. **129** (1923), 196.

M^{me} E. KAHANE ¹⁾ dargestellten wasserfreien 12 Wolframo-Silikaten und -Phosphaten zu. Diese 4-basischen 12 Wolframosalze können also eine ganz andere Konstitution besitzen als die auf S. 303 behandelten 8-basischen, was in den beiden verschiedenen Konstitutionsformeln



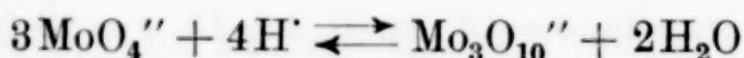
und den ihnen entsprechenden Formelbildern gut zum Ausdruck kommt. Dasselbe gilt von den Molybdophosphaten, von denen man ebenfalls wußte, daß sie in der „gesättigten Grenzreihe“ 3-basische und 7-basische Salze bilden können entsprechend den Formeln



Gegen diese Formeln könnte man folgendes Bedenken geltend machen. Bei den Phosphormolybdaten z. B. kann man aus der gleichen Lösung je nach der zugefügten Base sowohl die im Komplex $[\text{Mo}_2\text{O}_7]$ -Gruppen wie die im Komplex $[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]$ -Gruppen enthaltenen Salze erhalten. Die Umlagerung der einen Ionenart in die andere muß daher sehr schnell erfolgen. Dies zwingt zur Annahme, daß in diesen Lösungen nebeneinander die Gleichgewichte



und



bestehen, wobei die Konzentration von $\text{Mo}_2\text{O}_7''$, wie die JANDER'schen Diffusionsbestimmungen beweisen, nur klein ist, und daß sich diese Gleichgewichte, ähnlich wie dies von den Polychromaten her bekannt ist, sehr schnell einstellen.

In diese Abteilung gehören schließlich eine Anzahl Phosphite und Hypophosphite. Das Phosphition hat bekanntlich die Konstitution $\left[\begin{smallmatrix} \text{H} & \text{O} \\ & \text{P} \\ \text{O} & \text{O} \end{smallmatrix} \right]''$, das Hypophosphition die Konstitution $\left[\begin{smallmatrix} \text{H} & & \text{H} \\ & \text{P} & \\ \text{O} & & \text{O} \end{smallmatrix} \right]'$. Beide können also als Tetraeder aufgefaßt werden. Das Phosphitetetraeder ist an 3 Ecken, das Hypophosphittetraeder nur an 2 Ecken mit O-Atomen besetzt. Nur letztere können durch andere Tetraedergruppen ersetzt sein, also Bindestellen bilden. Um hierauf hinzuweisen, sind in der figürlichen Darstellung die H-Atome an den nicht bindungsfähigen Tetraederecken angebracht.

Die komplexen Phosphite haben die Kennzahlen $m = 7$, $o = 21$, $a = 0$, $b = 7$, $c = 7$ (Fig. 16). Die mit H-Atomen besetzten und daher

¹⁾ Mr u. M^{me} E. KAHANE, Bull. Soc. Chem. (4) 49 (1931), 559.

nicht mehr freien Tetraederecken werden also nach dieser Berechnungsweise mit zu den Bindestellen gezählt. Bekannt sind bisher nur Molybdosalze, die sich von der Säure $H_2[PH(Mo_2O_7)_3]$ ableiten.

Den Hypophosphiten liegt eine aus 5 Tetraedern aufgebaute Gruppe zugrunde, die nur die durch Fig. 17 gekennzeichnete Struktur



Fig. 16



Fig. 17

haben kann. Sie hat die Kennzahlen $m = 5$, $o = 14$, $a = 0$, $b = 6$, $c = 6$. Rein dargestellt sind bisher nur die 2 Dimolybdo-Hypophosphite der einbasischen Säure $H[PH_2(Mo_2O_7)_2]$.

2. Polysäuren aus Tetraeder-Bändern

Auf die Existenz von Bandstrukturen ist man zuerst bei der Untersuchung der Polysilikate aufmerksam geworden¹⁾. In den Bändern können die Komplexionen beliebige Länge haben, denn sie ist nur durch die Dimensionen der Kristalle begrenzt. Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß solche Bandanordnungen auch zur Erklärung des Aufbaus anderer Polysäuren angenommen werden müssen. Dem einfachen Band, dessen Glied durch die Fig. 18a und 18b

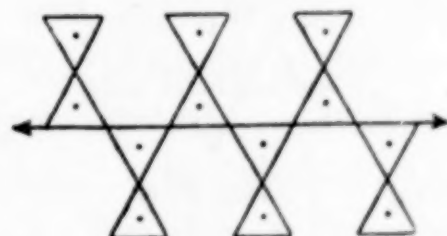
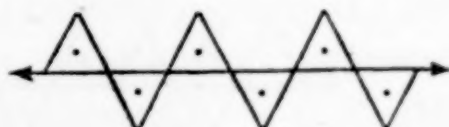
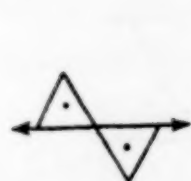


Fig. 18a

Fig. 18b

Fig. 19a

Fig. 19b

dargestellt ist, entsprechen die Kennzahlen $m = 2$,¹⁾ $o = 6$, $a = 0$, $b = 2$, $c = 2$. Jede der in diesen Figuren durch Pfeile kenntlich gemachten Stellen, an denen sich das gleiche Glied wieder anschließt, entspricht also $1/2$ Bindungsstelle. In dieser Weise entstehen die beiden in den Fig. 19a und 19b wiedergegebenen Bänder. Den Salzen der Metavandinsäure $H_2[V_2O_6]$ wird man die einfachere in Fig. 18a und 19a angedeutete Konstitution zuschreiben. Diese

¹⁾ Vgl. z. B. E. SCHIEBOLD, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 11 (1932), 362.

Konstitution kann sich nur auf den kristallisierten Zustand beziehen. In wäßriger Lösung zeigen die Metavanadate Polymerisationserscheinungen¹⁾. Diese hängen innig mit der Bandstruktur im kristallisierten Zustand zusammen, denn die einzelnen Glieder können in Lösungen nicht frei existieren, sondern lagern sich in noch nicht näher bekannter Weise zusammen. Dasselbe gilt für die Metasilikate, Metaphosphate und andere Metasalze, für die ebenfalls im kristallisierten Zustand Bandstruktur anzunehmen ist. Das anomale Verhalten vieler dieser Metasalze in Lösungen bei kryoskopischer Bestimmung, bei Leitfähigkeitsmessung usw. ist seit langem bekannt.

Es ist vorauszusehen, daß man die gleichen Erscheinungen auch bei den Lösungen der folgenden Salze mit Bandstruktur beobachten wird, die noch nicht näher untersucht sind:

$\text{Me}_2[\text{VO}_3(\text{PO}_3)]$, $\text{Me}_2[\text{VO}_3(\text{AsO}_3)]$, $\text{Me}[\text{UO}_3(\text{PO}_3)]$ und $\text{Me}[\text{UO}_3(\text{AsO}_3)]$. Wahrscheinlich besitzen diese Salze, deren Anion aus zwei ungleichen Tetraedern besteht, einen den Fig. 18b und 19b, die diese Ungleichartigkeit zum Ausdruck bringen, entsprechenden Bau.

Eine etwas kompliziertere Bandstruktur besitzen die Salze der 2 Vanado-Arsensäure $\text{H}[\text{AsO}_2(\text{VO}_3)_2]$, deren Elementargruppe die Kennzahlen $m = 3$, $o = 8$, $a = 0$, $b = 4$, $c = 4$ hat. Die Glieder der Bandstruktur können entweder die durch Fig. 20a oder die durch Fig. 20b beschriebene Anordnung besitzen. Die Bänder, die

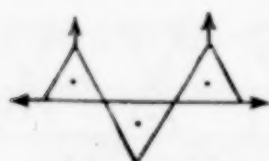


Fig. 20a

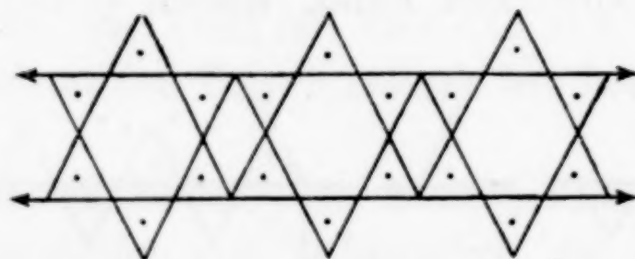


Fig. 21a



Fig. 20b

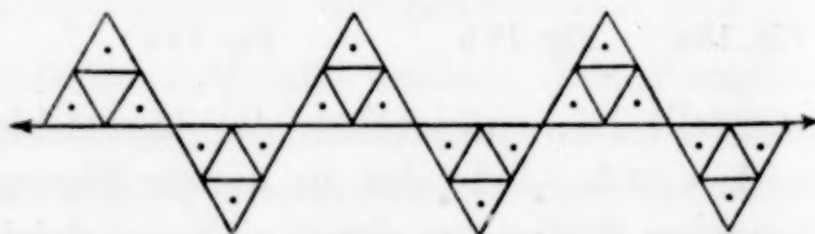


Fig. 21b

sich aus den durch diese beiden Figuren dargestellten Gliedern zusammensetzen, sind in den Fig. 21a und 21b wiedergegeben. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Aufbaumöglichkeiten wird schwer zu erbringen sein.

¹⁾ P. DÜLLBERG, Z. phys. Chem. 45 (1903), 129.

3. Polysäuren aus Gruppen mit 1 Zentraloktaeder

Die einfachsten der in diesen Abschnitt fallenden Polysalze sind die der 1 Molybdo-Perjodsäure $H_5[JO_5(MoO_4)]$. Sie können keine andere als die durch Fig. 22 wiedergegebene Struktur haben, da die Kennzahlen des Anions $m = 2$, $o = 9$, $a = 1$, $b = 1$, $c = -1$ sind. Ebenso sicher wie die Konstitution der 1 Molybdo-Perjodate steht die der stärker abgesättigten 4 Molybdo-Perjodate $Me_5[JO_2(MoO_4)_4]$ (Fig. 23) fest, deren Kennzahlen $m = 5$, $o = 18$, $a = 1$, $b = 4$, $c = 2$ sind.

Ganz abgesättigt sind erst die Salze der Säuren, deren Anionen die Kennzahlen $m = 7$, $o = 24$, $a = 1$, $b = 6$, $c = 4$ zukommen



Fig. 22

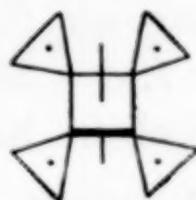


Fig. 23

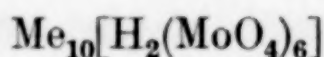
(vgl. Fig. 2). Naturgemäß kennt man recht viele Säuren dieser symmetrischen Atomverkettung, deren Beständigkeit mit ihrem symmetrischen Aufbau zusammenhängt. Man bezeichnet diese Säureklasse oft als die 6er-Klasse der Heteropolysäuren. Ihre Konstitution ist von MIOLATI und ROSENHEIM eingehend untersucht worden, und diese kommen schon zu der gleichen Konstitutionsformel, die auch wir ihnen beilegen müssen. Zu dieser Klasse gehören die Heteroperjodsäuren $H_5[J(MoO_4)_6]$ und $H_5[J(WO_4)_6]$, die Heterotellursäuren $H_6[Te(MoO_4)_6]$ und $H_6[Te(WO_4)_6]$ und die Molybdo- und Wolframosäuren zahlreicher dreiwertiger Metalle, nämlich: $H_9[Cr(MoO_4)_6]$, $H_9[Fe(MoO_4)_6]$, $H_9[Co(MoO_4)_6]$, $H_9[Rh(MoO_4)_6]$, $H_9[Al(MoO_4)_6]$, $H_9[Fe(WO_4)_6]$ und $H_9[Mn(WO_4)_6]$. Von diesen Heteropolysäuren kommt man leicht zu den Komplexsalzen, wie man durch Vergleich der beiden Formeln $H_9[Co(MoO_4)_6]$ und $H_3[Co(NO_2)_6]$ unmittelbar ersieht.

Nachdem COPAUX¹⁾ schon vorher eine ähnliche Formulierung vorgeschlagen hatte, hat ROSENHEIM²⁾ zum ersten Male darauf hingewiesen, daß gewisse Isopolysäuren diesen Heteropolysäuren ganz analog gebaut sind, wofern man nur einen Teil des Wassers als Konstitutionswasser in den Komplex hineinnimmt. Dies ist berechtigt, da dieses Wasser ohne Zerstörung des Komplexes nicht zu entfernen

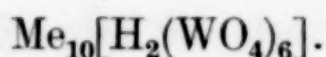
¹⁾ H. COPAUX, Compt. rend. 156 (1913), 1771.

²⁾ A. ROSENHEIM, Z. anorg. u. allg. Chem. 95 (1916), 139.

ist. Tut man dies, so kann man die scheinbaren Isosäuren als Derivate einer hypothetischen Aquosäure $H_{10}[H_2O_6]$ auffassen, in denen die zweifach positiv geladene Wasserstoffmolekel den Kern des Zentraloktaeders bildet, dessen Ecken durch $[EO_4]$ -Tetraeder substituiert sind. So kommt man für die Paramolybdate zur Formel

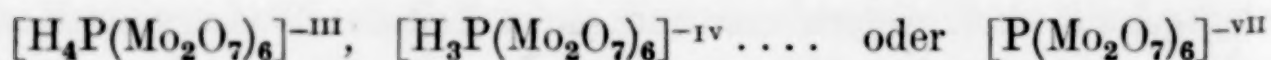


und für die Parawolframate zur Formel



Für diese Salze erhält man nach der hier benutzten Regel die gleichen Kennzahlen wie für vorstehende Heteropolysalze, nämlich $m(6Mo + 1H_2) = 7$, $o = 24$, $a = 1$, $b = 6$, $c = 4$, also ebenfalls die in Fig. 2 wiedergegebene Konstitution.

Diese Berechnungsart bezieht sich aber nur auf Anionenkomplexe, die sich von Aquosäuren ableiten, und nicht auf solche, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffatome aus dem Grunde in den Komplex hineingezogen werden, weil sie schwer oder gar nicht durch Metalle ersetzbar sind. So schreibt man die 6 Dimolybdophosphorsäure $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ bisweilen, um anzudeuten, daß in ihr nur 3H-Atome durch Metall- oder Ammonium-Ionen ersetzbar sind. Bei den in dieser Weise geschriebenen Komplexen bleiben bei Anwendung obiger Berechnungsart die im Komplex stehenden Wasserstoffatome unberücksichtigt. Strukturell besteht der Unterschied darin, daß bei den Aquosäuren die H_2 -Molekel den Kern des Radikals $[H_2O_6]^{-x}$ bildet, also im Schwerpunkt des Komplexes steht. Bei den sauren, wasserstoffhaltigen Ionen sind eine oder mehrere an den Ecken von Radikalen stehenden O-Atome durch die OH-Gruppe ersetzt. Es treten demnach z. B. $[EO_3OH]$ -Radikale an die Stelle von $[EO_4]$ -Radikalen. Diese in der äußeren Hülle des Komplexes stehenden H-Atome können unter besonderen Umständen austreten, d. h. durch Kationengruppen ersetzt werden. Es macht daher keinen Unterschied, ob man z. B. den obigen Anionenkomplex



schreibt. Ob der Komplex Basen gegenüber als — III-wertig oder höherwertig auftritt, kann von der Löslichkeit und Hydrolysierbarkeit der durch Ersatz der H-Atome in der äußeren Hülle des

Komplexes entstehenden Salze abhängen und braucht daher die Konstitution des Komplexes selbst nicht zu beeinflussen.

In den bisher besprochenen Verbindungen waren an die Ecken des zentralen Oktaederradikals nur einfache Tetraeder angelagert. In den folgenden sind diese teilweise oder vollständig durch Doppeltetraeder ersetzt. Man kennt nur eine Klasse solcher ungesättigten Verbindungen, nämlich die, bei der am Zentraloktaeder 2 Tetraeder und 4 Doppeltetraeder hängen (Fig. 24). Auch von diesen gibt es nur wenige Beispiele, ihre Kennzahlen sind $m = 11$, $o = 36$, $a = 1$, $b = 10$, $c = 8$. Es sind dies die Salze der Dekasäuren, nämlich der 10Wolframophosphate $H_7[P(WO_4)_2(W_2O_7)_4]$, der 10Molybdoarsenate $H_7[As(MoO_4)_2(Mo_2O_7)_4]$ und der 10Wolframo-Silikate

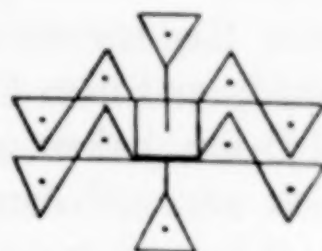
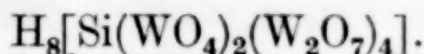


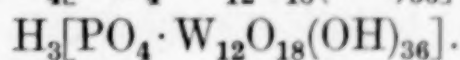
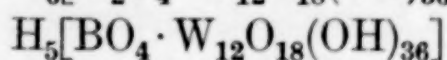
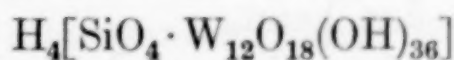
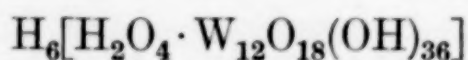
Fig. 24



ROSENHEIM¹⁾ schreibt diesen Säuren etwas andere Formeln zu, z. B. $H_8[SiO(W_2O_7)_5]$. Aus Symmetriegründen ziehen wir die obige Schreibweise vor.

Die gesättigte Grenzreihe ist die bekannte 12er-Klasse, deren Konstitution ebenfalls zuerst durch die grundlegenden Arbeiten von ROSENHEIM und MIOLATI ermittelt worden ist. Diese nehmen für die Salze der 12er-Klasse den gleichen Aufbau wie für die der 6er-Klasse an (vgl. S. 299), nur daß in ihnen die $[EO_4]$ -Gruppe durch die $[E_2O_7]$ -Gruppe ersetzt ist. Eine ganz andere Formulierung wählte, wie im folgenden Beispiel der Wolframosäuren gezeigt wird, PAULING in der oben angeführten Abhandlung.

PAULING nimmt an, daß sich diese Verbindungen von einer Metawolframsäure der folgenden Formel ableiten, in der die zentrale Wasserstoffmolekel durch andere Atome ersetzt sein kann:



Als ein Argument für diese von PAULING vorgeschlagene Formeln könnte man anführen, daß die von HOARD²⁾ ausgeführte Röntgenanalyse dieser Formulierung nicht widerspricht. Da aber nach HOARD die Elementarzelle der 12Molybdophosphate aus 8 P-Atomen, 96 Mo-Atomen und wenigstens 320 O-Atomen besteht, so lassen sich

¹⁾ A. ROSENHEIM, Z. anorg. u. allg. Chem. **220** (1934), 82.

²⁾ J. L. HOARD, Z. Kristallogr. **84** (1933), 227.

noch viele andere Atomanordnungen ausdenken, die ebenfalls nicht im Widerspruch zur Röntgenanalyse stehen.

Auch stimmen KEGGIN's¹⁾ an Phosphorwolframsäurepulver gemachten, röntgenanalytischen Befunde mit denen HOARDS nicht überein. KEGGIN deutet sein Röntgenogramm in folgender Weise. Das Phosphorsäure-Zentraltetraeder ist von 4 Triwolframsäure-Oktaedern umgeben. Diese Deutung wird dadurch ermöglicht, daß die PAULING-Regel — 2 Radikale können immer nur 1 O-Ion gemeinsam haben — fallen gelassen wird. Die Wolframsäure-Oktaeder werden von KEGGIN so zusammengefügt, daß sie je 2 O-Ionen mit dem rechts und dem links benachbarten Oktaeder gemeinsam haben. Das 5. O-Ion haben alle 3 Wolframsäure-Oktaeder einer Gruppe unter sich und mit dem Phosphorsäure-Zentraltetraeder gemeinsam. Das 6. O-Ion ist frei. Auf diese Weise kommt KEGGIN zu der Strukturformel $H_3[P(W_3O_{10})_4]$, die mit der von uns auf S. 295, Fig. 15 aufgestellten übereinstimmt. Bisher ist unseres Wissens die von KEGGIN in Aussicht gestellte ausführliche Veröffentlichung noch nicht erschienen. Es läßt sich daher nicht entscheiden, ob die röntgenographischen Daten nicht auch der von uns vorgeschlagenen Konstitution genügen. Der Unterschied besteht darin, daß wir anstatt der Wolframsäure-Oktaeder ebensolche Tetraeder annehmen. Das gestattet uns, an der PAULING-Regel festzuhalten, durch deren Aufgabe ein neuer Unsicherheitsfaktor in die Strukturdeutung der Polysäuren hineinkommt, der das Problem stark kompliziert.

Die nur wenig befriedigenden Ergebnisse dieser mit den besten theoretischen und technischen Hilfsmitteln ausgeführten röntgenographischen Untersuchungen beweisen gleichzeitig, daß die Röntgenanalyse nicht imstande ist, die Atomanordnung so komplizierter Komplexe, wie die der Salze der Polysäuren, aufzuklären, sondern nur insofern wichtige Beiträge liefert, als sie gewisse Atomanordnungen ausschließen kann.

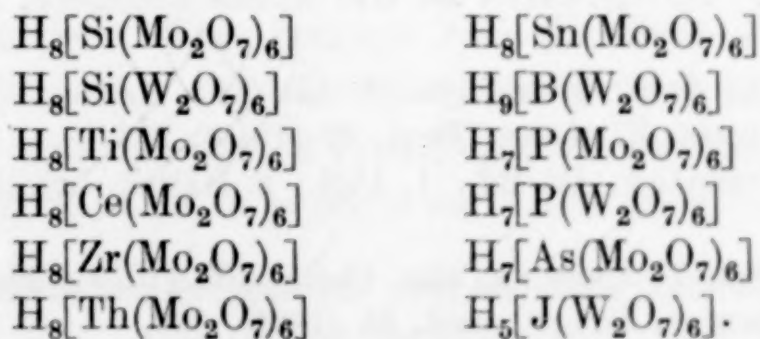
Der Haupteinwand gegen PAULING's Konstitutionsformeln wurde schon in der Einleitung (S. 287) vorgebracht. Er besteht in folgendem. Das im Kern des Komplexions stehende Säuretetraeder schwebt frei in der Schale der äußeren Gruppen. Das ist ein ad hoc angenommenes Aufbauprinzip, das sich weder in der anorganischen noch in der organischen Chemie irgendwo wiederfindet. Aber auch viele chemische Tatsachen sprechen gegen diese Formulierung²⁾.

¹⁾ J. F. KEGGIN, *Nature* **131** (1933), 908; **132** (1933), 351.

²⁾ A. ROSENHEIM, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **220** (1934), 83.

Neuerdings wandten sich G. JANDER und H. WITZMANN¹⁾ gegen die von MIOLATI und ROSENHEIM aufgestellten Formeln. Sie zeigten experimentell, daß bei Säurezusatz zu Wolframsäure $[\text{WO}_4]^{-\text{II}}$ die Bildung von Diwolframsäure $[\text{W}_2\text{O}_7]^{-\text{II}}$ nicht beobachtet werden kann, sondern sich die Wolframsäure sofort zur Hexasäure $[\text{W}_6\text{O}_{24}]^{-\text{XII}}$ polymerisiert. Dies beweist aber zunächst nur, daß die Ionen der Wolfram- und die der Hexawolframsäure in einem großen pH-Intervall stabil sind, sagt aber gar nichts darüber aus, ob nicht die Polymerisation doch über die Diwolframsäure erfolgt, dieser Übergang aber durch die von G. JANDER angewandten Methoden gar nicht gefunden werden konnte. Die Bildung von Doppeltetraedern $[\text{E}_2\text{O}_7]$ ist in so vielen Disäuren mit Sicherheit nachgewiesen (vgl. S. 291), und die Doppeltetraeder treten auch, abgesehen von den sehr zahlreichen Salzen der 12er-Klasse, so oft als Strukturelemente in Polysäuren auf, daß diesem großen Tatsachenmaterial gegenüber die Diffusionsgeschwindigkeitsmessungen allein nicht als ausschlaggebend angesehen werden können. Auch aus den Messungen der Extinktionskonstanten¹⁾ kann nur der Schluß gezogen werden, daß infolge hydrolytischer Spaltung in den untersuchten Lösungen die Konzentration der Hetero- und Isopolysäuren gegen die der Dissoziationsprodukte zurücktritt. Dies spricht in keiner Weise gegen ihre Existenz in kristallisierter Form.

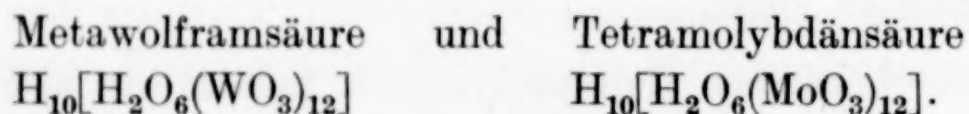
Für die folgenden Heteropolysäuren halten wir also die von MIOLATI und ROSENHEIM aufgestellten Strukturformeln immer noch für diejenigen, welche die experimentellen Beobachtungen am genauesten wiedergeben und mit unseren sonstigen Strukturanschauungen am besten übereinstimmen. Diese Formeln ergeben sich auch bei der Anwendung der PAULING'schen Regel in der hier vorgeschlagenen Form. Denn man erhält für die Säuren der 12er-Klasse die Kennzahlen $m = 13$, $o = 42$, $a = 1$, $b = 12$, $c = 10$, die zu dem in Fig. 3 wiedergegebenen, einfachen und symmetrischen Strukturbild führen. Dieses gilt demnach für die Salze folgender Säuren:



¹⁾ G. JANDER u. H. WITZMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 145.

Nach COPAUX¹⁾ und ROSENHEIM²⁾ können auch die Metamolybdate und Metawolframate als Salze der 12er-Klasse aufgefaßt werden. Analog zu den obigen Hetropolysäuren können diese Salze als solche der 6 Dimolybdo-Aquosäure $H_{10}[H_2(Mo_2O_7)_6]$ und der 6 Diwolframo-Aquosäure $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6]$ beschrieben werden. Für diese Formulierung sprechen die zahlreichen Isomorphieerscheinungen, die sich zwischen Hetero- und Isosalzen finden. Weiter braucht an dieser Stelle auf die Berechtigung dieser Auffassung nicht eingegangen zu werden, weil KOPPEL³⁾ das für und gegen dieselbe sprechende experimentelle Material schon sehr sorgfältig zusammengetragen hat. Die Annahme, daß bei diesen Säuren ebenso wie in den schon vorher besprochenen Paramolybdaten und Parawolframaten eine H_2 -Molekel den Kern des Zentralradikals bilden kann, stützt PAULING durch den Hinweis, daß auch in den Heterosäuren nur Atome mit kleinem Atomdurchmesser — B, P, Si — als Säurebildner wirken. Diese Behauptung läßt sich aber, wie die obige Zusammenstellung zeigt, nicht aufrecht erhalten, denn es sind auch Säuren mit Ce und J als Säurebildner bekannt, die einen recht großen Atomdurchmesser haben.

Eine genauere Betrachtung der Fig. 3 zeigt, daß diese Konstitutionsauffassung auch identisch ist mit den von PFEIFFER⁴⁾ vorgeschlagenen Formeln für



Denn im Mittelpunkt des Zentraloktaeders steht das H_2 -Ion. Um diese gruppieren sich 6 O-Ionen. Um sie herum lagern sich in einer 2. Sphäre 6 WO_3 -Gruppen und in einer 3. Sphäre nochmals 6 WO_3 -Gruppen, zusammen also 12 WO_3 -Gruppen.

Von einigen dieser Säuren, z. B. der 12 Wolframo-Kieselsäure sind 2 isomere Formen bekannt. MARIGNAC⁵⁾ bezeichnete die zweite als Isoform. Einzelheiten über die experimentellen Befunde, die zur Annahme dieser Isomerie führten, findet man bei ROSENHEIM⁶⁾ zusammengestellt. Die Isoform ist die unbeständigere, ihr wird daher

¹⁾ H. COPAUX, Ann. chim. phys. (8) 17, 207.

²⁾ A. ROSENHEIM, Z. anorg. Chem. 79 (1913), 292.

³⁾ ABEGG-AUERBACH, IV. Bd., 1. Abtl., 2. Hälfte, Leipzig 1921, S. 635ff. und 825ff.

⁴⁾ P. PFEIFFER, Z. anorg. u. allg. Chem. 105 (1919), 26.

⁵⁾ J. C. MARIGNAC, Compt. rend. 55 (1862), 888.

⁶⁾ A. ROSENHEIM, Heteropolysäuren, ABEGG-AUERBACH, IV. Bd., 1. Abtl., 2. Hälfte, S. 1043.

eine weniger symmetrische Struktur zukommen. Dieser Anforderung genügt die durch Fig. 25 wiedergegebene Konstitution, bei der 2 Ecken des Zentraloktaeders unbesetzt und die 4 anderen mit Dreifachtetraedern besetzt sind. Demnach wäre die Isosäure eine



Fig. 25

4Triwolframo-Kieselsäure der Formel $H_8[SiO_2(W_3O_{10})_4]$. Dreifachtetraeder können nicht so stabil wie die Doppeltetraeder sein, denn ihre Bildung wird auch bei anderen Klassen der Polysäuren seltener beobachtet. Das stimmt damit überein, daß von allen Salzen der 12er-Klasse nur die 12 Wolframo-Silikate und -Borate diese Isomerie zeigen.

Bei den Vanado-Molybdo-Polysalzen müssen sogar Vierfachtetraeder $[V_2O_6 \cdot Mo_2O_7]$ als Bausteine angenommen werden. Wie Fig. 26 zeigt, sind bei der Grenzreihe der Vanado-Molybdo-Phosphate je 2 Bindestellen des Zentraloktaeders mit einem solchen Vierfachtetraeder besetzt. Diese Konstitution haben die Salze der 3 Divanado-dimolybdo-Phosphorsäure $H_7[P(V_2O_6 \cdot Mo_2O_7)_3]$ mit den Kennzahlen $m = 13$, $o = 39$, $a = 1$, $b = 15$, $c = 13$.

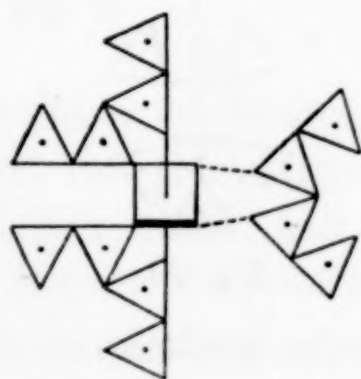


Fig. 26

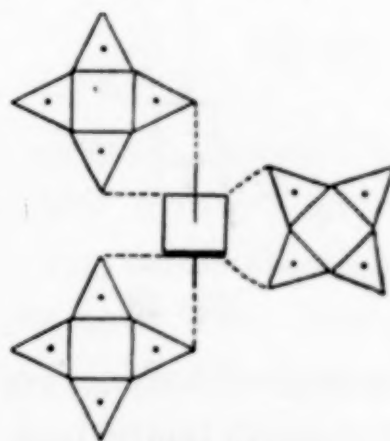


Fig. 27

Diesem Aufbau recht ähnlich ist der durch Fig. 27 angedeutete, bei dem ebenfalls je 1 Vierfachtetraeder 2 Bindestellen des Zentraloktaeders absättigt. Nur beträgt hier die Zahl der Bindestellen jedes Vierfachtetraeders 4 gegen 3 bei der vorigen Anordnung. Dies ist der Bau der Anionen der 12 Vanado-Phosphate $Me_7[P(V_4O_{12})_3]$ mit den Kennzahlen $m = 13$, $o = 36$, $a = 1$, $b = 18$, $c = 16$.

4. Polysäuren aus Gruppen mit zwei und mehr Zentraloktaedern

Wir besprechen zunächst die Polysäureanionen, deren Kern aus zwei aneinanderstoßenden Oktaedern besteht, und bei denen die

freien Bindestellen dieser Oktaeder mit einfachen Tetraedern besetzt sind.

Diese Konstitution kann man den Paramolybdaten und Parawolframaten der 6er- und den Metamolybdaten und Metawolframaten der 12er-Klasse zuschreiben, wenn man sich nicht entschließt, sie als Heteroaquosäuren (vgl. S. 300 und 304) aufzufassen. Nimmt man z. B. bei den Paramolybdaten, den Salzen der Aquosäure $H_{10}[H_2(MoO_4)_6]$, an, daß der Wasserstoff nicht im Kern des Zentraloktaeders sondern, wie früher ausgeführt (S. 300), an den an das Zentraloktaeder angelagerten Tetraedern steht, so kann man das Anion auch $[Mo_6O_{23}]^{-x}$ schreiben. Für dieses erhält man als niedrigste Kennzahlen $m = 6$, $o = 23$, $a = 2$, $b = 5$, $c = 1$, und aus diesen ergibt sich die in Fig. 28 dargestellte Konstitution, die am besten durch die Formel $[(MoO_{3\frac{1}{2}})_2(MoO_4)_4]^{-x}$ beschrieben wird. Jedes der beiden zusammenhängenden Zentraloktaeder ist disubstituiert. Dasselbe gilt für die entsprechend zusammengesetzten Parawolframate. Diese Verbindungen gehören nach dieser Auffassung einer ungesättigten Reihe an.

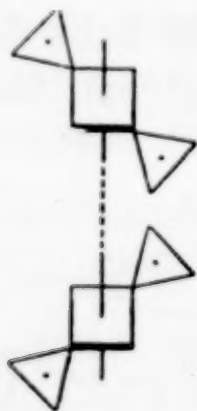


Fig. 28

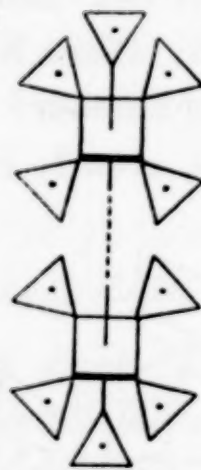


Fig. 29

Die entsprechenden Verbindungen der gesättigten Grenzsreihe sind die Metamolybdate und Metawolframate. Den Metamolybdaten z. B. müßte man dann statt der Formel $Me_{10}[H_2(Mo_2O_7)_6]$ die Formel $Me_{10}[Mo_{12}O_{41}]$ und den Metawolframaten die entsprechende Formel $Me_{10}[W_{12}O_{41}]$ zuschreiben. Die neueren Untersuchungen von VALLANCE und PRITSCHETT¹⁾ am Natriummetawolfram²⁾ sprechen sehr zugunsten dieser Formel. Fig. 29 zeigt die Konstitution dieser Verbindungen, deren Kennzahlen $m = 12$, $o = 41$, $a = 2$, $b = 11$, $c = 7$ sind. Aus diesen leiten sich die Konstitutionsformeln $H_{10}[Mo_2O(MoO_4)_{10}]$ und $H_{10}[W_2O(WO_4)_{10}]$ ab. Demnach hätte man diese Säuren als 10Mo-

¹⁾ R. H. VALLANCE u. E. K. T. PRITSCHETT, Journ. chem. Soc. London 1934, 1586.

²⁾ Die Autoren bezeichnen das Salz als Natriumparawolfram.

lybdo-Dimolybdänsäure bzw. als 10 Wolframo-Diwolframsäure zu bezeichnen. Auch in dieser Weise als Isosäure geschrieben, erscheint der Bau dieser Säuren sehr symmetrisch. Zur Entscheidung, welche der beiden Formeln, Heteroaquo- oder Isosäure, besser begründet ist, reicht das bisher vorliegende experimentelle Material nicht aus.

Nach G. JANDER und H. WITZMANN¹⁾ sind die Para-, Tri- und Metamolybdate als saure Salze der Säure $H_6[Mo_6O_{21}]$ aufzufassen. Sollte diese Formulierung zutreffen, so kämen diesen Salzen die Kennzahlen $m = 6$, $o = 21$, $a = 2$, $b = 7$, $c = 3$ zu. Fig. 30 zeigt, daß man zwei sich berührende Oktaederradikale annehmen muß. Jedes der beiden Oktaeder hat 3 freie Ecken und 2 mit Tetraedern besetzte, die sich gegenseitig berühren. Die gleiche Konstitution käme dann auch den Wolframat zu, die sich nach JANDER

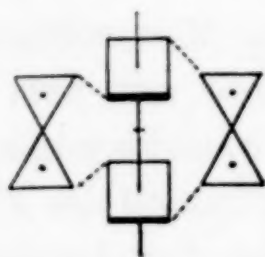


Fig. 30

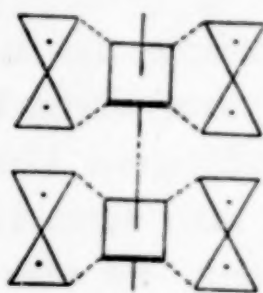


Fig. 31a

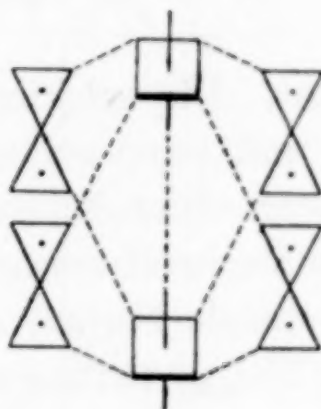


Fig. 31b

von einer Säure der Formel $H_6[W_6O_{21}]$ ableiten lassen. Es ist nicht zu leugnen, daß der ungesättigte Charakter dieser Säuren es wenig wahrscheinlich macht, daß sich die teilweise recht stabilen, oben genannten Isopoly-Molybdate und -Wolframate von ihnen ableiten.

Ähnlich, aber wesentlich symmetrischer ist die Konstitution der 10 Molybdate $Me_2[Mo_{10}O_{31}]$, deren Existenz freilich durch die JANDERschen Untersuchungen zweifelhaft geworden ist. Diese Salze haben die Kennzahlen $m = 10$, $o = 31$, $a = 2$, $b = 13$, $c = 9$. Zwei Zentraloktaeder stoßen zusammen, und an jedem hängen 2 einander berührende Tetraeder (Fig. 31a). Die Formel $H_2[Mo_2O_3(Mo_2O_7)_4]$ drückt diese Konstitution am besten aus.

Die Alkalisalze dieser Säure kommen in einer leichtlöslichen und einer schwerlöslichen Form vor²⁾. Die leichtlöslichen Salze gehen beim Erhitzen in die schwerlöslichen über, die also bei allen Tempe-

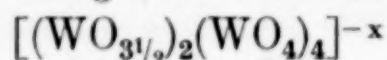
¹⁾ G. JANDER u. H. WITZMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **215** (1933), 316.

²⁾ A. ROSENHEIM u. J. FELIX, Z. anorg. Chem. **79** (1913), 292.

raturen beständiger sind. Kommt die durch Fig. 31 a wiedergegebene Konstitution den leichtlöslicheren Salzen zu, so wird man den schwerlöslicheren die durch Fig. 31 b angedeutete zuschreiben, die, wie man am Modell leicht erkennt, weniger sperrig als die erste ist.

Sollte sich die JANDER'sche Auffassung als richtig erweisen, daß diese von ihren Entdeckern als 10 Molybdate angesprochenen Salze tatsächlich 24 Molybdate sind, so muß diese Isomerieerscheinung in der auf S. 313 angegebenen Weise erklärt werden.

Nach JANDER's Diffusionsmessungen sollen sowohl die Parawolframate der 6er-Klasse angehören. Bestätigt sich diese Annahme, so muß das ganz verschiedene Verhalten dieser beiden Verbindungsarten ihrer verschiedenen Konstitution zugeschrieben werden. So kann man z. B. annehmen, daß dem Anion der Metawolframate die in Fig. 28 dargestellte Konstitution



zukommt. Die schwierige Bildung des komplexen Metawolframat-anions und seine schnelle Hydrolysierbarkeit könnte mit dem aus der Figur ersichtlichen ungesättigten Charakter zusammenhängen. Für die Parawolframate kann man dann die symmetrische der Fig. 2 entsprechende Formel annehmen, sie also als Salze der Aquosäure $\text{H}_{10}[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6]$ auffassen.

Tut man dies, so findet man auch leicht eine Erklärung für die von ROSENHEIM und WOLFF¹⁾ beobachtete langsame Umwandlung der Parawolframate in siedend heißer Lösung. Man kann hierbei die schon von diesen aufgestellte Hypothese, daß die konstitutive Änderung in einer Hydrolyse besteht, und daß dabei ein zweikerniges Gebilde entsteht, beibehalten. Man kann nämlich diese zweite Art Parawolframate als Diaquosalze (Fig. 13) der Formel $\text{Me}_{10}[\text{H}_4\text{O}(\text{WO}_4)_6]$ auffassen. Sie haben dann die Kennzahlen $m = 8$, $o = 25$, $a = 0$, $b = 7$, $c = 7$.

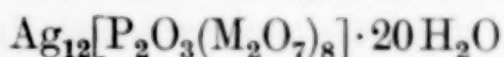
Eine andere Erklärung des verschiedenen Verhaltens der Meta- und Parawolframate wird später (S. 312) besprochen.

Bei den folgenden Polysäuren sind die Ecken der Zentraloktaeder durch Mehrfachtetraeder abgesättigt. Unter den Phosphormolybdaten gibt es Salze, denen die scheinbar sehr komplizierte Formel $\text{Me}_{12}[\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{O}_{59}]$ zugeschrieben wird. Sucht man die Kennzahlen dieser Verbindungen: $m = 18$, $o = 59$, $a = 2$, $b = 17$, $c = 13$, so sieht man, vgl. Fig. 32, daß je 4 der 5 freien Ecken der aneinanderstoßenden Oktaeder mit Doppeltetraedern besetzt sind. Die Kon-

¹⁾ A. ROSENHEIM u. A. WOLFF, Z. anorg. u. allg. Chem. **193** (1930), 47.

stitutionsformel der freien 8 Dimolybdo-diphosphorsäure ist also recht einfach, man schreibt sie am besten $H_{12}[P_2O_3(Mo_2O_7)_8]$.

Bei den Verbindungen dieses Typus kann nach unserem Aufbau- prinzip nur diese eine symmetrische Konstitutionsformel aufgestellt werden. Es ist auch z. B. nur ein Silbersalz der Formel



hergestellt worden¹⁾. Für die ganz ähnlich gebaute 9 Dimolybdo- Diphosphorsäure der Formel $H_{12}(P_2O_2(Mo_2O_7)_9) \cdot aq$ können aber zwei

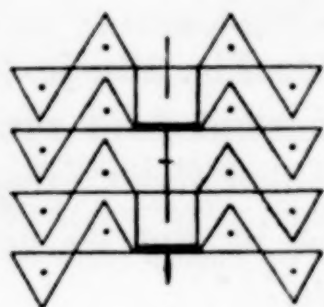


Fig. 32

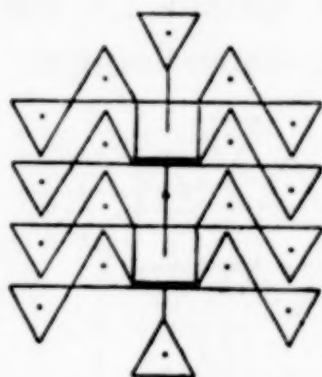


Fig. 33 a

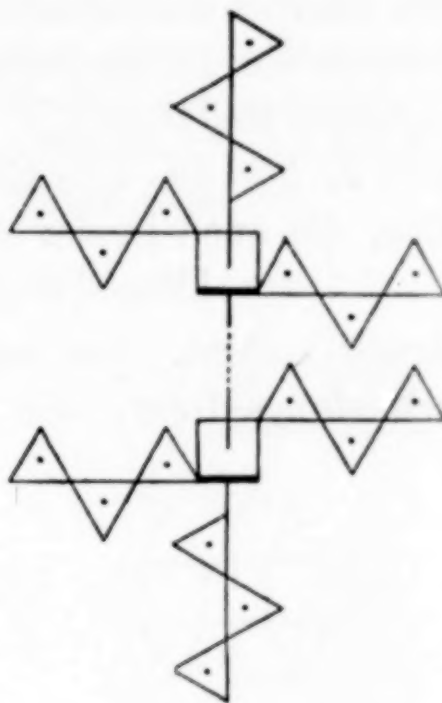


Fig. 33 b

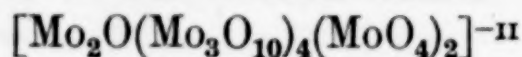
verschiedene Konstitutionsformeln nahezu gleicher Symmetrie auf- gestellt werden, und bei diesen Verbindungen sind auch 2 isomere Formen beobachtet worden²⁾. Die freie Säure bildet ein orange- farbenes und ein gelbes Hydrat und die Alkalisalze gelbe und weiße Isomere. Die heller gefärbten Isomere sind bei tiefer Temperatur, unterhalb etwa 10° , die tiefer gefärbten oberhalb 40° beständig. Die Kennzahlen beider Formen sind $m = 20$, $o = 65$, $a = 2$, $b = 19$, $c = 15$. Für die Konstitution der heller gefärbten Isomere wird man annehmen, daß die der Berührungsstelle der beiden Zentraloktaeder benachbarten Ecken mit Doppeltetraedern, und die der Berührungs- stelle gegenüberliegenden Ecken mit einfachen Tetraedern besetzt sind (Fig. 33a). Den tiefer gefärbten Isomeren wird man die Kon- stitution der Fig. 33b zuschreiben. Statt der 9 Doppeltetraeder sind

¹⁾ A. ROSENHEIM u. A. TRAUBE, Z. anorg. Chem. 91 (1915), 101.

²⁾ l. c., S. 98. Auf diese Übereinstimmung machte mich Herr Prof. ROSEN- HEIM aufmerksam, dem ich hierdurch bestens danke.

6 Dreifachtetraeder an die beiden Zentralradikale angelagert. Die Formel $\text{Me}_{12}[\text{P}_2\text{O}_5(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_6]$ gibt diese Konstitution wieder. Da schon oft beobachtet wurde, daß der Ersatz von $[\text{EO}_4]$ -Radikalen durch $[\text{E}_2\text{O}_7]$ -Radikale oder von diesen durch $[\text{E}_3\text{O}_{10}]$ -Radikale zu einer Farbvertiefung führt, kann über die Art der Zuordnung der Konstitutionsformeln zu den beobachteten Isomeren kein Zweifel bestehen. Außer den schon besprochenen Salzen haben diese Konstitution auch die 9 Dimolybdo-Diarsenate $\text{Me}_{12}[\text{As}_2\text{O}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_9]$ und die 9 Diwolframo-Diphosphate $\text{Me}_{10}\text{H}_2[\text{P}_2\text{O}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_9]$.

Ersetzt man in der Atomanordnung der Fig. 33a je 2 Doppeltetraeder durch ein Dreifachtetraeder, so kommt man zum Aufbau der 16 Molybdate $\text{Me}_2[\text{Mo}_{16}\text{O}_{49}]$. Den Kennzahlen dieser Salze $m = 16$, $o = 49$, $a = 2$, $b = 19$, $c = 15$ genügt die in Fig. 34 gezeichnete Konstitution, die auch in der Anionenformel



zum Ausdruck kommt. Der reguläre Bau spricht für die Existenz dieser Verbindungsklasse, die neueren Untersuchungen JANDER's

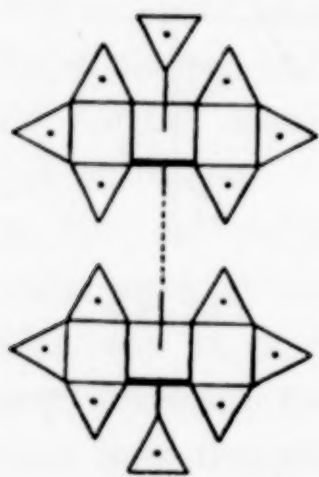


Fig. 34

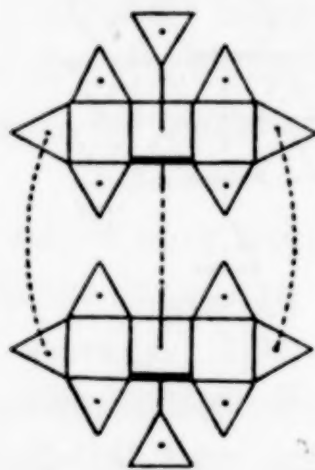
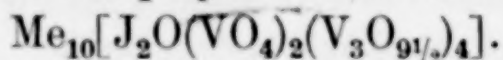


Fig. 35

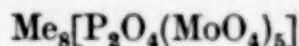
aber dagegen. Erst weitere Untersuchungen können die Entscheidung erbringen.

Bei den Polyvanadaten begegnet man meist dem Bestreben, die Radikale dichter aneinander zu lagern (Fig. 26, 27), so auch bei den Polyvanado-Perjodaten $\text{Me}_{10}[\text{J}_2\text{V}_{14}\text{O}_{47}]$. Die Kennzahlen dieser Salze $m = 16$, $o = 47$, $a = 2$, $b = 21$, $c = 17$ sprechen dafür, daß nur eine der 5 freien Ecken jedes der beiden Zentraloktaeder durch ein einfaches Tetraeder abgesättigt ist, die anderen Ecken aber durch Tritetraeder, von denen jedes 2 Ecken besetzt und noch mit dem Nachbartritetraeder verbunden ist (Fig. 35). Die Konstitutionsformel dieser Polyvanado-Diperjodate schreibt man daher am besten



Komplizierter, aber dabei von größter Symmetrie, ist die Zusammensetzung der Salze der 3 Divanado-9 Dimolybdo-Diphosphorsäure $H_{14}[P_2(V_2O_6)_3(Mo_2O_7)_9]$. Den Kennzahlen dieser Salze $m = 26$, $o = 81$, $a = 2$, $b = 27$, $c = 23$ genügt die durch Fig. 36 wiedergegebene Konstitution. Die beiden Zentraloktaeder sind durch Doppel- und Vierfachtetraeder vollständig abgesättigt.

In diese Klasse würden auch die weißen 5Molybdo-Diphosphate¹⁾



gehören, deren Existenz zweifelhaft ist. Es sind unbeständige Verbindungen. Das steht im Einklang damit, daß ihr Aufbau, der den Kennzahlen $m = 7$, $o = 24$, $a = 2$, $b = 8$, $c = 4$ gehorchen müßte, recht unsymmetrisch ausfällt. Die zwei P-Zentraloktaeder sind durch ein Mo-Tetraeder verbunden. An jedem der beiden Zentraloktaeder sitzt ein Mo-Doppeltetraeder, das 2 Ecken des Oktaeders besetzt. Drei Ecken jedes Oktaeders bleiben daher frei.

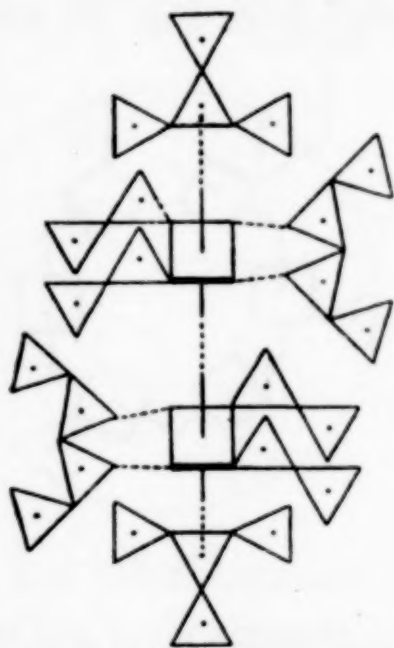


Fig. 36

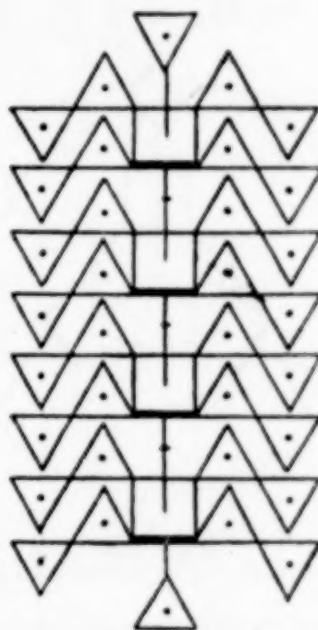
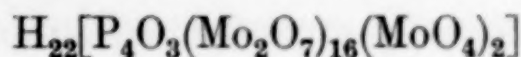


Fig. 37

Nur eine Verbindungsklasse ist bekannt, in der mehr als 2 Zentraloktaeder zu einer Anionengruppe zusammengetreten sind. Das sind die 17 Dimolybdo-Tetraphosphate $Me_{22}[P_4O_4(Mo_2O_7)_{17}]$. Ihre Kennzahlen $m = 38$, $o = 123$, $a = 4$, $b = 37$, $c = 29$ zeigen, daß (Fig. 37) 4 Zentraloktaeder eine Kette bilden. Alle ihre Ecken, mit Ausnahme der beiden Enden, sind mit Doppeltetraedern besetzt. An den Enden stehen einfache Tetraeder. Dieser Auffassung gemäß kann man die Konstitutionsformel der freien Säure



schreiben.

¹⁾ A. ROSENHEIM, Heteropolysäuren, S. 1025.

5. Polysäuren aus Oktaeder-Ringen

Wie sich die Tetraederradikale zu Ringen zusammenschließen können (S. 291, 292, 293 und 294), so tun dies auch die Zentraloktaeder. Ringe, die nur aus Oktaedern bestehen, sind nicht bekannt. In den bisher beobachteten Fällen sind die Oktaeder teilweise substituiert und schließen sich die an den Oktaedern hängenden Tetraeder auch ihrerseits zu Ringen zusammen.

Einen solchen Ringbau können wir im Anion der Parawolframate annehmen, wenn wir mit JANDER Para- und Metawolframate als Salze der 6er-Klasse auffassen und das gänzlich verschiedene Verhalten dieser beiden Verbindungsarten durch Verschiedenheiten im Anionenbau erklären wollen, aber die auf S. 308 vorgeschlagene Auffassung der Parawolframate als Aquosalze verwerfen. Wir können dann für das Parawolframation $[\text{W}_6\text{O}_{21}]^{-\text{IV}}$, dessen Kennzahlen $m = 6$, $o = 21$, $a = 3$, $b = 9$, $c = 3$ sind, wie Fig. 38 zeigt, einen

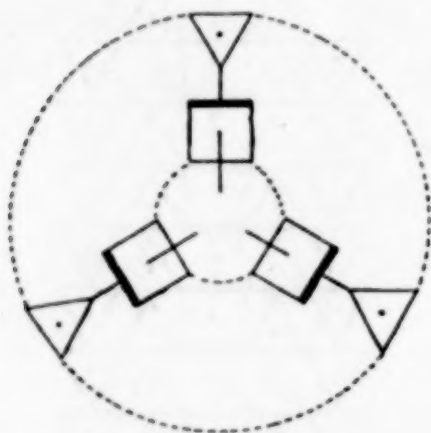


Fig. 38

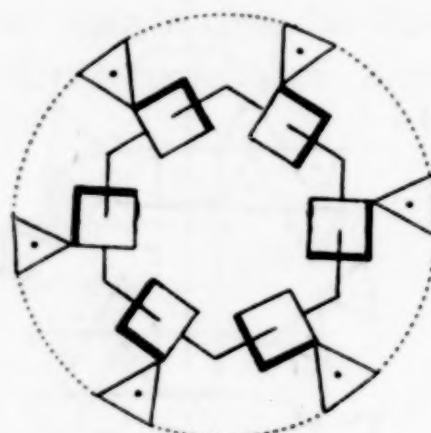


Fig. 39

Dreiering annehmen. An jedem Zentraloktaeder sitzt ein Tetraeder, und auch die Tetraeder bilden einen Dreiering. Der freiwillige Übergang der Metawolframate in die stabileren Parawolframate erklärt sich dann dadurch, daß die aus 2 Oktaedern und 4 Tetraedern (Fig. 30) bestehenden Metasalze in 3 Oktaeder und 3 Tetraeder übergehen, die zu einem Ring zusammentreten.

Schließt man sich dieser Auffassung JANDER's nicht an, sondern rechnet die Metawolframsäure der 12er-Klasse zu, verwirft aber die Annahme von Aquosalzen, so erhält man für ihr Anion die Formel $[\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{-\text{XII}}$. Die Kennzahlen $m = 12$, $o = 42$, $a = 6$, $b = 18$, $c = 6$ (Fig. 39), geben ein Bild vom Bau dieses Anionenkomplexes. Die 6 monosubstituierten Zentraloktaeder schließen sich zu einem Ringe zusammen. Dieser ist dadurch stabilisiert, daß auch die 6 an den Oktaedern sitzenden Tetraeder ihrerseits wieder einen Ring bilden. Diese Konstitution wird am besten durch die Formel $\text{H}_{12}[(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ beschrieben.

Die gleiche Mehrfachverknüpfung findet sich bei einer Polymolybdänsäure, die von JANDER¹⁾ zuerst beschrieben wurde. Sie hat die Formel $H_{12}[Mo_{24}O_{78}]$, also die Kennzahlen $m = 24$, $o = 78$, $a = 6$, $b = 30$, $c = 18$. Bei dieser Polymolybdänsäure sind die Zentraloktaeder trisubstituiert (Fig. 40). Nur zwei der drei an jedem Oktaeder sitzenden Tetraeder bilden einen Ring. Am Modell erkennt man ohne weiteres, daß die dritten Tetraeder zu weit voneinander entfernt stehen, als daß sie sich zu einem Ringe zusammenschließen

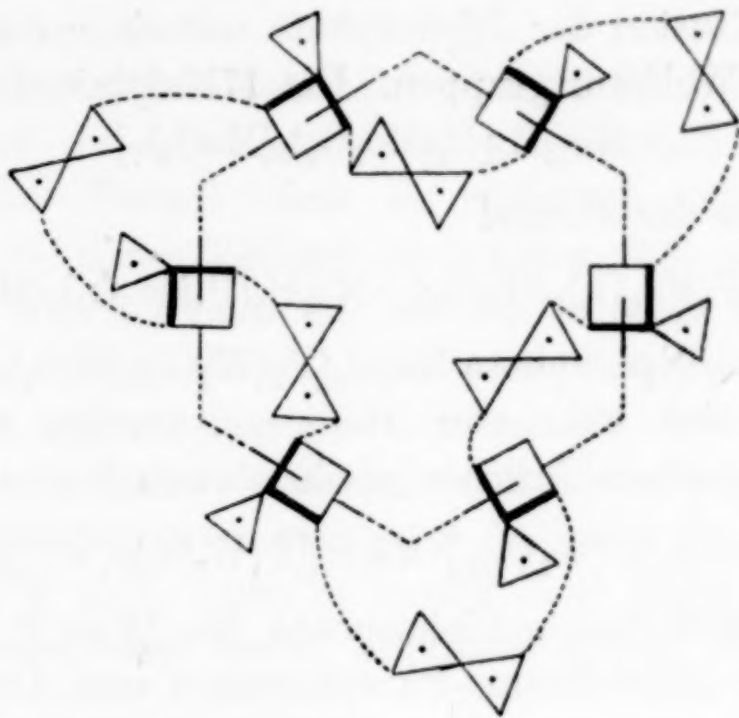
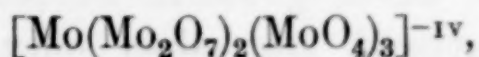


Fig. 40

könnten. Die Konstitutionsformel der Polymolybdänsäure wird danach $Me_{12}[(Mo_4O_{13})_6]$. Während diese Säure dem älteren Strukturschema nicht eingegliedert werden konnte, bietet ihre Konstitutionsaufklärung durch das hier aufgestellte Schema keine Schwierigkeiten.

Sollten die von ROSENHEIM und FELIX als Dekamolybdate angesprochenen Salze sich als 24 Molybdate erweisen, so kann man die auf S. 308 besprochene Isomerie dieser Salze dadurch erklären, daß sich zunächst eine Bandkonstitution ausbildet. Dieses Anionenband bestände aus Oktaedern, deren sämtliche Sauerstoffionen ersetzt sind, und zwar 2 durch Doppeltetraeder und 4 durch Einfachtetraeder. Die bandförmige Anordnung käme dadurch zustande, daß je 2 an der gleichen Oktaederdiagonale sitzenden einfachen Tetraeder mit dem Nachbaroktaeder ein Sauerstoffion gemeinsam haben. Die Konstitutionsformel dieses Anions würde lauten:

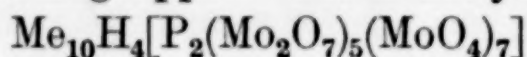


¹⁾ G. JANDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 194 (1930), 414.

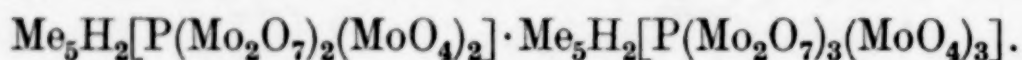
seine Kennzahlen wären $m = 8$, $o = 26$, $a = 1$, $b = 8$, $c = 6$. Wenn sich in der Hitze die leichtlöslichen Alkalisalze in schwerlösliche umlagern, würde dieses Anionenband in die durch Fig. 40 dargestellte, beständigere Ringkonstitution übergehen.

6. Komplexe Doppelsalze

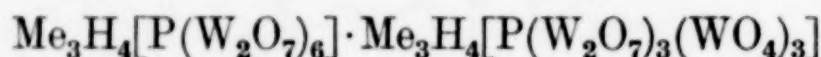
Nur in wenigen Fällen gelang es nicht, Konstitutionsmöglichkeit zu finden. Dies rührt daher, daß diese Verbindungen Doppelsalze zweier verschiedener Heteropolysäuren sind. So erklärt sich z. B. die Konstitution der Diphosphate mit einer ungeraden Anzahl Molybdo- oder Wolframogruppen. Die 17 Molybdo-Diphosphate der Formel



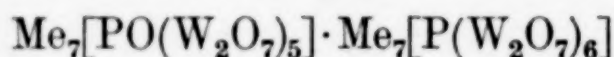
sind Doppelsalze der Formel



Die 21 Wolframo-Diphosphate $\text{Me}_6\text{H}_8[\text{P}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_9(\text{WO}_4)_3]$ sind ebenfalls Doppelsalze zweier bekannter Heteropolysäuren, wie man ohne weiteres aus der übersichtlicher geschriebenen Formel



ersieht. Die 22 Wolframo-Diphosphate $\text{Me}_{14}[\text{P}_2\text{O}(\text{W}_2\text{O}_7)_{11}]$ sind als Doppelsalze der 5 Diwolframo-Phosphorsäure und der 6 Diwolframo-Phosphorsäure aufzufassen. Man wird die Salze richtiger



schreiben.

7. Unwahrscheinliche Konstitutionsformeln

Eine der größten Schwierigkeiten der Konstitutionserforschung der Polysäuren und -salze bietet die Ähnlichkeit der analytischen Befunde dieser oft nur schwer in reiner Form darstellbaren Stoffe und die Unschärfe der Methoden zur Ermittlung des Molekulargewichtes. Keinem Kenner dieses Gebietes ist es daher zweifelhaft, daß, noch mehr als in anderen Gebieten der anorganischen Chemie, in diesem viele Stoffgemische und ungenügend analysierte Stoffe als neue Verbindungstypen beschrieben sind. Die Konstitutionsermittlung kann einen neuen Anhaltspunkt geben, solche Fehler aufzudecken. Es ist sehr wahrscheinlich, daß Stoffe, für die keine symmetrische Konstitutionsformel gefunden werden kann, auch nicht existieren. Doch muß davor gewarnt werden, diesen Forschungsbeitrag als ausschlaggebend anzusehen oder gar den Satz umzukehren und eine symmetrische Formel als Existenzbeweis für die

betreffende Verbindung zu betrachten. Im folgenden sollen einige Beispiele gegeben werden.

Aus der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten saurer Molybdatlösungen schließt G. JANDER¹⁾, daß im Gebiete $p_H = 6$ $[\text{Mo}_3\text{O}_{11}]^{-IV}$ -Ionen in wäßriger Lösung vorhanden sind. Diese Ionen müßten aus einem $[\text{MoO}_6]$ -Oktaeder bestehen, das an 2 benachbarten Ecken $[\text{MoO}_4]$ -Tetraeder substituiert hat, die sich gegenseitig berühren. Keine so unsymmetrisch gebaute Ionenart ist bisher sicher nachgewiesen. Daher müssen erst stärkere Beweise für ihre Existenzmöglichkeit gefordert werden.

Für die 6 Vanadinsäure hatte DÜLLBERG²⁾ die Formel $\text{H}_4[\text{V}_6\text{O}_{17}]$ aufgestellt. Durch die ausschlaggebenden Untersuchungen G. JANDER's³⁾ kann diese Formel schon als widerlegt gelten. Die Konstitutionsformel, die dieser Verbindung zukäme, fällt zwar sehr regelmäßig aus. Die 6 $[\text{VO}_4]$ -Tetraeder würden in einer Ebene in dichtester Packung zusammenstoßen. Dichteste Packungen werden aber bei den Polysäureanionen nie beobachtet. Sie sind auch deshalb von vornherein ausgeschlossen, weil die Kräfte der gegenseitigen Abstoßung der sämtlich negativ geladenen Radikale für eine derartige Anordnung zu groß sind. Auch in diesem Falle liefert also die Konstitutionsbetrachtung ein neues Argument gegen die aufgestellte Formel.

Zusammenfassung

Die neuen Erkenntnisse, welche die Aufstellung der Konstitutionsformeln für die Polysäuren erbracht hat, lassen sich folgendermaßen zusammenfassen.

1. Alle Polysäuren entstehen durch Aneinanderlagerung von $[\text{EO}_4]$ -Radikalen oder $[\text{EO}_4]$ - und $[\text{EO}_6]$ -Radikalen. Diese erfolgt stets nur in der Weise, daß zwei benachbarte Radikale 1 O-Ion gemeinsam haben. Die $[\text{EO}_4]$ -Radikale kann man als Tetraeder, die $[\text{EO}_6]$ -Radikale als Oktaeder auffassen. Im Kernpunkt des Radikals steht jeweils das Stammion, die Ecken sind mit O-Ionen besetzt. Durch diese Aneinanderlagerungen entstehen 3 verschiedenartige Gebilde, nämlich Gruppen, Ringe und Bänder.

2. Für die Konstitutionsformeln der überwiegenden Mehrzahl der Polysäuren und -salze erhält man mit diesen Vorstellungen so

¹⁾ G. JANDER, Z. anorg. u. allg. Chem. **194** (1930), 414.

²⁾ P. DÜLLBERG, l. c.

³⁾ G. JANDER u. K. F. JAHR, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 49; **212** (1933), 1.

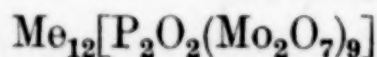
symmetrische Strukturen, daß ihre Stabilität sehr einleuchtend ist.

3. Die Polysäuren und -salze mit Bandstruktur zeigen, wie zu erwarten war, in wäßrigen Lösungen Polymerisationserscheinungen, denn die einzelnen Glieder sind nicht frei beständig, sondern lagern sich zusammen.

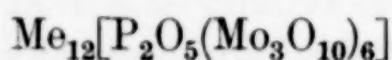
4. Gelöst ist die Frage, warum die 12 Molybdo-Phosphate und 12 Wolframo-Silikate mit verschiedenen Basizitäten auftreten können. In der niedrigeren Basizität gruppieren sich, wie die Formeln $\text{Me}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ und $\text{Me}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$ (Fig. 15) zeigen, die Mo- bzw. W-Tetraeder um ein Zentraltetraeder, in der höheren Basizität, wie die Formeln $\text{Me}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ und $\text{Me}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ (Fig. 3) zeigen, um ein Zentraloktaeder.

5. Die bei den 8-basischen 12 Wolframo-Silikaten und den entsprechenden Boraten beobachteten Isomerieerscheinungen werden verständlich. Die Orthosalze leiten sich von der 6 Diwolframo-Kieselsäure $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ (Fig. 3) ab, die Isosalze von der 4 Triwolframo-Kieselsäure $\text{H}_8[\text{SiO}_2(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$ (Fig. 25). Das Entsprechende gilt für die Borate.

6. Bei den 9 Dimolybdo-Diarsenaten und -Diphosphaten lassen sich 2 Strukturformeln von nahe gleicher Symmetrie aufstellen. Bei diesen beiden Verbindungsklassen sind auch 2 isomere Salzreihen, eine hellere und eine dunklere, hergestellt worden. Auf Grund eines oft beobachteten Zusammenhanges zwischen Farbe und Konstitution läßt sich z. B. bei den Molybdaten den helleren Isomeren die Formel



und den dunkleren die Formel



zuordnen.

7. Ebenso ergeben die Strukturformeln eine Erklärung für die an den Alkalisalzen der 10 Molybdate beobachteten Isomerieerscheinungen.

8. Zur Entscheidung der Frage, ob die Para- und Metamolybdate und die entsprechenden Wolframate als Isosäuren oder als Hetero-aquosäuren aufzufassen sind, liefert die Strukturanalyse keinen entscheidenden Beitrag. In beiden Fällen lassen sich Strukturformeln entwickeln, die eine so große Symmetrie aufweisen, wie die Beständigkeit dieser Salze fordert.

9. Für eine Anzahl anderer Polymolybdate und -wolframate kann man die Asymmetrie der einzig möglichen Strukturformeln als Grund gegen die Annahme der Stabilität dieser Salze geltend machen. Das gilt für die Salze der 3 Molybdosäure $H_4[Mo_3O_{11}]$, der 6 Molybdosäure $H_6[Mo_6O_{21}]$ und der analog zusammengesetzten Iso-säuren mit anderen Stammionen. Auch für die weißen 5 Molybdodiphosphate $Me_8[P_2O_4(MoO_4)_5]$ läßt sich keine voll befriedigende Strukturformel finden.

10. Ein gutes Beispiel für eine Polysäure, deren Konstitutions-erklärung bisher Schwierigkeiten machte, durch das hier aufgestellte Aufbauprinzip aber gelöst wird, ist die 24 Molybdosäure $H_{12}[Mo_{24}O_{78}]$.

Berlin, *Physikalisch-chemisches Institut der Universität*, im November 1934.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. November 1934.

Maßanalytische Bestimmung der Jodionen mit Hilfe der Fajans'schen Methode

Von E. A. KOC SIS

Zur maßanalytischen Bestimmung der Jodionen nach dem Prinzip von FAJANS¹⁾ gelang es mir im Diaminechtbordeaux 6 BS und im Diaminechtviolett BBN zwei geeignete Farbstoffe aufzufinden. Letzterer gestattet die Bestimmung der Jodionen auch in saurer Lösung und in gleichzeitiger Anwesenheit von Chlorionen. Genannten Farbstoffe sind bei der Firma Leopold Cassella et Co. G.m.b.H. Frankfurt a. M. zu beziehen.

Die Maßanalysen wurden bei Tageslicht ausgeführt. Als Standardlösung diente eine 0,1 n-Jodkalilösung, als Maßlösung eine 0,1 n-Silbernitratlösung. Die Titerstellung beider Lösungen erfolgte auf fällungsmaßanalytischem Wege²⁾. Die sorgfältig filtrierte 0,1⁰/₀ige wäßrige Lösung der Farbstoffindikatoren wurde in verschiedenen Mengen (vgl. Tabellen) eingeführt. Diaminechtbordeaux 6 BS färbt Jodkalilösungen violett-rosa an, beim Äquivalenzpunkt schlägt dieser Farbton ins Gelblichgrüne um. Die rötlichviolette Farbe der durch Diaminechtviolett BBN angefärbten Jodkalilösung wird beim Äquivalenzpunkt ausgeprägt gelblichgrün. Beide Farbveränderungen sind recht scharf ausgeprägt und können an der Oberfläche des Reaktionsgemisches besonders leicht beobachtet werden. Das ausgeschiedene Jodsilber adsorbiert diese Farbstoffe — nach der Erreichung des Äquivalenzpunktes — sehr stark.

Die Ergebnisse der an reinen Jodkalilösungen ausgeführten Bestimmungen finden wir in Tabelle 1 zusammengestellt.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, sind die Resultate recht zufriedenstellend. Zum umgekehrten Prozeß, d. h. zur maßanalytischen Bestimmung der Silberionen mittels einer Jodkalilösung, sind die Farb-

¹⁾ FAJANS, Z. Elektrochem. **29** (1923), 495; Chem.-Ztg. **47** (1923), 427, 696; O. HASSEL, Koll.-Ztschr. **34** (1924), 304; R. BURSTEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. **164** (1927), 219.

²⁾ F. P. TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, 11. Aufl. (1923), 609, 617.

Tabelle 1

Indikator	0,1 n-Jodkalilösung in cm ³	0,1 n-Silbernitratlösung in cm ³	
Diaminechtbordeaux 6 BS	10	9,61	Bei der Fällungsmaßanalyse verbrauchten 10 cm ³ Jodkali- lösung 9,62 cm ³ 0,1 n-Silber- nitratlösung
	10	9,62	
	10	9,60	
4—8 Tropfen	20	19,24	
	20	19,22	
	20	19,24	
Diaminechtviolett BBN	10	9,62	
	10	9,59	
10—15 Tropfen	10	9,61	
	20	19,21	
15—20 Tropfen	20	19,20	
	20	19,23	

stoffe nicht geeignet, da der Farbumschlag nicht genügend scharf ist. Ebenso kann auch die Bestimmung der Chlorionen und Bromionen nicht durchgeführt werden, da Diaminechtbordeaux 6 BS keinen merkbaren Farbumschlag erleidet, Diaminechtviolett BBN wiederum nur eine sehr unscharfe Farbenänderung aufweist.

Ich versuchte die Bestimmungen auch in sauren Medien durchzuführen, und zwar in Lösungen von bestimmtem Essigsäure-, Salpetersäure- und Schwefelsäuregehalt. Die entnommenen Proben der standarden Jodkalilösung wurden in diesen Fällen mit Wasser bis auf 50 cm³ verdünnt. In saurem Medium konnte nur Diaminechtviolett BBN als Indikator verwendet werden, da Diaminechtbordeaux 6 BS auch bei den kleinsten, praktisch noch in Frage kommenden Säurekonzentrationen nur einen kaum merkbaren Farbumschlag erleidet, dazu noch ziemlich weit über den Äquivalenzpunkt. Die Ergebnisse der in sauren Medien durchgeführten Bestimmungen finden wir in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Indikator Diaminechtviolett BBN, 15—20 Tropfen

0,1 n-Jodkalilsg. in cm ³	Essigsäurekonzentration n.	0,1 n-Silbernitratlösung in cm ³	Salpetersäurekonzentration n.	0,1 n-Silbernitratlösung in cm ³	Schwefelsäurekonzentration n.	0,1 n-Silbernitratlösung in cm ³
10	0,08	9,62	0,004	9,61	0,002	9,60
10	0,08	9,63	0,004	9,62	0,002	9,63
20	0,08	19,23	0,004	19,22	0,002	19,22
20	0,08	19,21	0,004	19,23	0,002	19,23

Bei der Fällungsmaßanalyse verbrauchten 10 cm³ Jodkalilösung 9,62 cm³ 0,1 n-Silbernitratlösung.

Der Farbumschlag ist bei den in Tabelle 2 angegebenen Säurekonzentrationen ebensoscharf ausgeprägt, wie in neutralen Lösungen. Bei größeren Säurekonzentrationen tritt der Farbumschlag erst nach Überschreitung des Äquivalenzpunktes auf.

Die Bestimmung der Jodionen konnte auch in Gegenwart von Chlorionen mit vollem Erfolg durchgeführt werden. Diaminechtbordeaux 6 BS ist für diesen Zweck allerdings ungeeignet, hingegen bewährte sich Diaminechtviolett BBN überaus befriedigend und zeigte denselben Farbumschlag, wie in einer chlorionenfreien Jodkalilösung. In Tabelle 3 finden wir die Ergebnisse der in Anwesenheit von Chlorionen durchgeführten Bestimmungen zusammengefaßt.

Tabelle 3
Indikator Diaminechtviolett BBN, 15—20 Tropfen

0,1 n-Jodkalilösung in cm ³	Chlorionengehalt in g der gemengten	0,1 n-Silber- nitratlösung in cm ³	Berechneter Jodionengehalt in g	Gefundener Jodionengehalt in g
10	0,01785	9,61	0,1221	0,1220
10	0,01785	9,60	0,1221	0,1218
10	0,03571	9,61	0,1221	0,1220
10	0,03571	9,63	0,1221	0,1222
10	0,05376	9,60	0,1221	0,1218
10	0,05376	9,62	0,1221	0,1221
10	0,07142	9,60	0,1221	0,1218
10	0,07142	9,62	0,1221	0,1221
10	0,1428	9,61	0,1221	0,1220
10	0,1428	9,63	0,1221	0,1222
20	0,07142	19,20	0,2442	0,2437
20	0,07142	19,23	0,2442	0,2441

Bei der Fällungsmaßanalyse verbrauchten 10 cm³ Jodkalilösung 9,62 cm³ 0,1 n-Silbernitratlösung.

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich wurden auch in Gegenwart relativ großer Chlorionenmengen genaue Resultate erhalten. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Bromionen kann jedoch die Jodbestimmung nicht durchgeführt werden, da sich die Farbenänderung des Diaminvioletts erst weit nach der Überschreitung des Äquivalenzpunktes abspielt.

Die Bestimmung der Jodionen kann in Anwesenheit von Chlorionen wohl auch in sauren Medien, und zwar bis zu den in Tabelle 2 angegebenen maximalen Säurekonzentrationen, durchgeführt werden, der Farbumschlag des Diaminechtvioletts ist jedoch nicht so scharf ausgeprägt als in neutralem Medium.

Herrn Professor A. v. Kiss spreche ich meinen Dank dafür aus, daß er mir die Mittel seines Institutes zur Verfügung gestellt hat.

Szeged (Ungarn), November 1934. II. Chemisches Institut der Universität. Bei der Redaktion eingegangen am 30. November 1934.